

---

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

---

## KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020040005594 A  
(43)Date of publication of application: 16.01.2004

---

(21)Application number: 1020030041039  
(22)Date of filing: 24.06.2003  
(30)Priority: 10.07.2002 KR 1020020040044(71)Applicant: LG CHEM. LTD.  
(72)Inventor: JUN, SEONG HO  
KIM, GYEONG HUN  
KIM, HEON  
KIM, WON GUK  
LIM, TAE SEON  
YOON, SEONG CHEOL

---

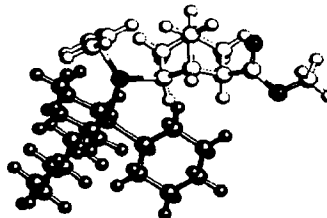
(51)Int. Cl. C08F 4/80

---

(54) PROCESS FOR PRODUCING NORBORNENE-BASED ADDITION POLYMER CONTAINING ESTER GROUP OR ACETYL GROUP

## (57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a norbornene-based addition polymer containing an ester group or an acetyl group, which is transparent and excellent in adhesive force to metal or a polymer having other polar groups and can be used as an insulating electronic material and has a low dielectric constant and excellent heat stability and strength.



CONSTITUTION: The norbornene-based addition polymer is produced by addition-polymerizing a norbornene-based monomer containing the ester group or the acetyl group in a solvent in the presence of a catalyst component of a catalyst system, wherein the catalyst system contains: 1mol of a 10 group transition metal compound; 1-3mol of a compound containing a neutral 15 group electron donor ligand having a corn angle of at least 160 degree; 1-2mol of a salt supplying an anion capable of coordinating to the transition metal weakly.

COPYRIGHT KIPO 2004

## Legal Status

Date of final disposal of an application (20051026)

Patent registration number (1005264030000)

Date of registration (20051028)

Number of opposition against the grant of a patent ( )

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ( )

Date of requesting trial against decision to refuse ( )

Date of extinction of right ( )

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. C08F 4/80	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2004-0005594 2004년01월16일
(21) 출원번호	10-2003-0041039	
(22) 출원일자	2003년06월24일	
(30) 우선권주장	1020020040044 2002년07월10일 대한민국(KR)	
(71) 출원인	주식회사 엘지화학 대한민국 150-010 서울특별시 영등포구 여의도동 20	
(72) 발명자	전성호 대한민국 305-340 대전광역시유성구도룡동LG사택8동505호 김원국 대한민국 302-280 대전광역시서구월평동황실타운115동1203호 윤성철 대한민국 305-729 대전광역시유성구전민동청구나래아파트106동1103호 임태선 대한민국 305-340 대전광역시유성구도룡동LG화학사택3동410호 김현 대한민국 305-340 대전광역시유성구도룡동LG사원아파트2동308호 김경훈 대한민국 305-338 대전광역시유성구구성동한빛아파트129동605호	
(74) 대리인	유미특허법인	
(77) 심사청구	있음	
(54) 출원명	에스테르기 또는 아세틸기를 포함하는 노보넨계부가중합체의 제조방법	

## 요약

본 발명은 고리형 올레핀 중합체의 부가중합(addition polymerization)의 제조 방법에 관한 것으로, 특히 용매 상에서 에스테르기 또는 아세틸기를 함유하는 노보넨계 모노머를 i) 10 족의 전이금속 화합물; ii) 큰 각도가 적어도 160 °인 중성의 15족 전자주개 리간드를 함유하는 화합물; 및 iii) 상기 i)의 전이금속에 약하게 배위될 수 있는 음이온을 제공할 수 있는 염을 포함하는 촉매시스템의 촉매성분과 접촉시켜 부가 중합하는 단계를 포함하는 노보넨계 부가중합체의 제조방법을 제공한다.

본 발명의 에스테르기나 아세틸기와 같은 극성기가 포함된 노보넨계 화합물의 부가중합체는 편광판의 보호필름이나 POF(plastic optical fiber)와 같은 투명 고분자나 PCB(printed circuit board, 회로 인쇄기판) 또는 절연물질과 같은 절연성 전자재료 등으로 사용될 수 있는 투명하거나, 유전상수가 낮고, 열안정성 및 강도가 우수한 고리형 올레핀 부가중합체이며, 특히 금속이나 다른 폴리머에 부착될 때 부산물이 발생되지 않으며 접착성이 우수하다.

## 대표도

도6a

## 색인어

에스테르, 아세틸, 노보넨, 부작성, 투명 고분자, 고리형 올레핀 중합체, 엑소, 엔도, 촉매, 부가 중합

## 영세서

## 도면의 간단한 설명

도 1은 엔도-노보넨 에스테르와 팔라듐의 상호작용을 나타낸 모형도이다.

도 2는 엑소-노보넨 에스테르와 팔라듐의 상호작용을 나타낸 모형도이다.

도 3a는 포스핀 기가 없을 때의 촉매의 위치와 에스테르기의 위치에 따른 구조의 안정성을 나타내기 위하여, 촉매와 에스테르기가 모두 노보넨에 대해 엑소위치에 존재할 때를 나타낸 구조의 모형도이다.

도 3b는 포스핀 기가 없을 때의 촉매의 위치와 에스테르기의 위치에 따른 구조의 안정성을 나타내기 위하여, 촉매는 노보넨에 대해 엑소위치에 있으나 에스테르기는 노보넨에 대해 엔도 위치에 존재할 때를 나타낸 구조의 모형도이다.

도 3c는 포스핀 기가 없을 때의 촉매의 위치와 에스테르기의 위치에 따른 구조의 안정성을 나타내기 위하여, 촉매와 에스테르기가 모두 노보넨에 대해 엔도위치에 존재할 때를 나타낸 구조의 모형도이다.

도 4a는  $\text{PH}_3$  리간드가 촉매에 존재할 때 촉매의 위치와 에스테르기의 위치에 따른 구조의 안정성을 나타내기 위하여, 촉매와 에스테르기가 모두 노보넨에 대해 엑소위치에 존재할 때를 나타낸 구조의 모형도이다.

도 4b는  $\text{PH}_3$  리간드가 촉매에 존재할 때 촉매의 위치와 에스테르기의 위치에 따른 구조의 안정성을 나타내기 위하여, 촉매는 노보넨에 대해 엑소위치에 있으나 에스테르기는 노보넨에 대해 엔도 위치에 존재할 때를 나타낸 구조의 모형도이다.

도 4c는  $\text{PH}_3$  리간드가 촉매에 존재할 때 촉매의 위치와 에스테르기의 위치에 따른 구조의 안정성을 나타내기 위하여, 촉매와 에스테르기가 모두 노보넨에 대해 엔도위치에 존재할 때를 나타낸 구조의 모형도이다.

도 5a는  $\text{PPh}_3$  리간드가 촉매에 존재할 때 촉매의 위치와 에스테르기의 위치에 따른 구조의 안정성을 나타내기 위하여, 촉매와 에스테르기가 모두 노보넨에 대해 엑소위치에 존재할 때를 나타낸 구조의 모형도이다.

도 5b는  $\text{PPh}_3$  리간드가 촉매에 존재할 때 촉매의 위치와 에스테르기의 위치에 따른 구조의 안정성을 나타내기 위하여, 촉매는 노보넨에 대해 엑소위치에 있으나 에스테르기는 노보넨에 대해 엔도 위치에 존재할 때를 나타낸 구조의 모형도이다.

도 5c는  $\text{PPh}_3$  리간드가 촉매에 존재할 때 촉매의 위치와 에스테르기의 위치에 따른 구조의 안정성을 나타내기 위하여, 촉매와 에스테르기가 모두 노보넨에 대해 엔도위치에 존재할 때를 나타낸 구조의 모형도이다.

도 6a는  $\text{P}(\text{cyclohexyl})_3$  리간드가 촉매에 존재할 때 촉매의 위치와 에스테르기의 위치에 따른 구조의 안정성을 나타내기 위하여, 촉매와 에스테르기가 모두 노보넨에 대해 엑소위치에 존재할 때를 나타낸 구조의 모형도이다.

도 6b는  $\text{P}(\text{cyclohexyl})_3$  리간드가 촉매에 존재할 때 촉매의 위치와 에스테르기의 위치에 따른 구조의 안정성을 나타내기 위하여, 촉매는 노보넨에 대해 엑소위치에 있으나 에스테르기는 노보넨에 대해 엔도 위치에 존재할 때를 나타낸 구조의 모형도이다.

도 6c는  $\text{P}(\text{cyclohexyl})_3$  리간드가 촉매에 존재할 때 촉매의 위치와 에스테르기의 위치에 따른 구조의 안정성을 나타내기 위하여, 촉매와 에스테르기가 모두 노보넨에 대해 엔도위치에 존재할 때를 나타낸 구조의 모형도이다.

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고리형 올레핀 중합체의 제조방법에 관한 것으로, 특히 에스테르 또는 아세틸 등의 극성기를 포함하는 노보넨계 화합물의 부가중합(addition polymerization)을 통한 고리형 올레핀 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

현재 투명 고분자는 PMMA(polymethylmethacrylate)나 PC(polycarbonate) 등이 많이 사용되고 있다. 그러나 PMMA는 높은 투명성에도 불구하고 수분 흡습성이 높고, 이에 따른 치수의 불안정성 등을 나타내어 정밀한 광학기기나 디스플레이(display) 등의 재료로 사용하는 데는 많은 문제점을 가지고 있다.

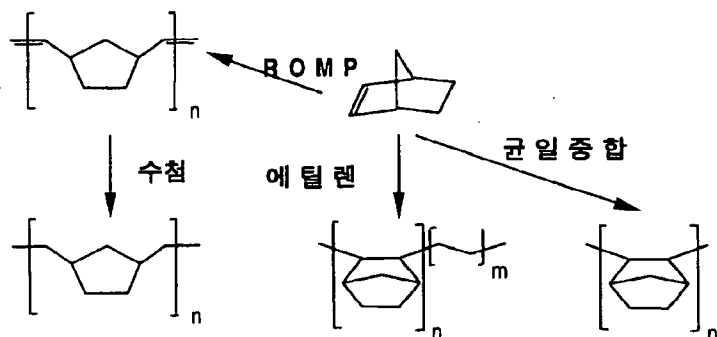
또한, 절연 소재용 재료는 지금까지 산업 분야에서는 실리콘 산화물이나 실리콘 나이트라이드 같은 무기물이 주로 사용되어 왔다. 그러나 크기가 작고 효율이 높은 소자에 대한 필요가 증대됨에 따라 고기능성의 신소재에 대한 필요가 증대되고 있다. 이러한 고기능 특성 요건 때문에 유전상수와 흡습성이 낮고, 금속 부착성, 강도, 열안정성 및 투명도가 우수하며, 높은 유리전이온도( $T_g > 250^\circ\text{C}$ )를 가지는 폴리머에 대한 관심이 높아지고 있다. 이러한 폴리머는 반도체나 TFT-LCD의 절연막, 편광판 보호필름, 다중칩 모듈(multichip modules), 집적회로(IC), 인쇄 회로기판(printed circuit board), 전자소재의 봉지재나 평판 디스플레이(flat panel display) 등의 광학용을 위한 재료로 사용되어질 수 있다. 현재는 폴리이미드나 BCB(bis-benzocyclobutenes) 등이 전자 소재용 저유전 물질로 사용되고 있다.

상기 폴리이미드는 열안정성 및 산화에 대한 안정성, 높은 유리 전이온도, 우수한 기계적 특성 때문에 전자 소재로 사용되어 왔다. 그러나 높은 수분흡수율에 기인한 소재의 부식과 유전상수의 증가, 비등방적 전기적 특성, 구리선과의 반응을 줄이기 위한 전처리의 필요성, 및 금속과의 부착성 등이 문제로 지적된다.

또한 상기 BCB는 수분 흡습성과 유전상수가 폴리이미드보다 낮으나, 금속부착성이 좋지 않으며, 원하는 물성을 얻기 위해서는 고온에서 숙성(curing)해야 하는 문제가 있다. 이때 물성은 숙성(curing) 시간과 온도에 영향을 받는다.

한편, 고리형 올레핀의 공중합체는 문헌 등을 통하여 잘 알려져 있으며, 탄화수소의 함량이 높아서 유전상수가 낮으며 흡습성이 낮은 특성을 갖는다. 고리형 모노머를 중합하는 방법은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 ROMP(ring opening metathesis polymerization), HROMP(ring opening metathesis polymerization followed by hydrogenation), 에틸렌과의 공중합, 및 균일 중합 등이 있다.

(반응식 1)



상기 ROMP에 의해 합성되는 폴리머는 주쇄의 불포화 때문에 열안정성 및 산화 안정성이 크게 떨어지며, 열가소성 수지나 열경화성 수지로 사용된다. 이와 같이 제조되는 열경화성 수지는 반응 주입 성형(Reaction injection molding)에 의해 회로 기판으로 사용된다는 것이 테니(Tenny) 등에 의해 미국특허 제5,011,730호에 개시되어 있다. 그러나 상기에서 설명한 바와 같이 열적 안정성 및 산화 안정성 그리고 낮은 유리전이온도의 문제가 있다.

ROMP에 의한 수지의 물성을 극복하기 위해 폴리머를 수첨 반응시켜 안정한 주쇄를 만들려는 시도가 있었다. 그러나 이 방법을 통해 만들어진 폴리머는 산화 안정성은 증대되나 열안정성이 감소되는 문제점을 나타낸다. 수첨은 일반적으로 ROMP 폴리머의 유리전이온도를 약 50 °C 증가시키나, 고리형 모노머 사이에 위치한 에틸렌 그룹으로 인하여 여전히 낮은 유리전이온도를 보이는 것으로 알려져 있다(Metcon 99). 이외에도 합성 단계가 증대된 데서 비롯된 비용의 증가와 폴리머의 약한 기계적 물성 등이 이러한 폴리머의 상업적 응용에 장애가 되고 있다.

상기 에틸렌과의 공중합을 통한 부가중합의 경우 균일계 바나듐 촉매를 사용하여 아펠(Apel)이라는 제품이 얻어졌으나, 이 방법은 촉매의 활성도가 낮고 올리고머의 양이 많이 생기는 문제점이 있다.

지르코늄 계열의 메탈로센 촉매를 사용하는 경우 분자량 분포가 작으면서도 고분자량의 폴리머가 얻어진다고 보고되었다(Plastic News, Feb. 27, 1995, p.24). 그러나 고리형 모노머의 농도가 높아감에 따라서 활성이 감소되며, 이 공중합체는 유리전이온도가 낮은 단점( $T_g < 200$  °C)을 보인다. 또한 열안정성이 증대되어도 기계적 강도가 약하며 용매나 할로겐화 탄화수소용매에 대한 내화학성이 낮은 단점이 있다.

상기 고리형 모노머중 노보넨의 부가중합은 게이로드 등에 의해 1977 년에 보고되었다(Gaylord, N.G.; Deshpande, A.B.; Mandal, B.M.; Martan, M. J. Macromol. Sci.-Chem. 1977, A11(5), 1053-1070). 촉매로는  $[Pd(C_6H_5CN)Cl_2]$

2가 사용되었으며, 수율은 33 %이었다. 하지만 이후  $[Pd(CH_3CN)_4]^{2+}$

촉매 등을 이용하여 노보넨 폴리머가 얻어졌다(Sen, A.; Lai, T.-W. J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 4627-4629).

지르코늄계의 메탈로센 촉매를 이용한 노보넨의 균일계 중합은 카민스키에 의해 보고되어 있다(Kaminsky, W.; Bark, A.; Drake, I. Stud. Surf. Catal. 1990, 56, 425). 그러나 이러한 방법으로 생성된 폴리머는 결정성이 매우 높고 일반적인 유기용매에 녹지 않으며 유리전이 온도를 보이지 않고 열분해가 되기 때문에 더 이상의 연구가 실행되지 못하였다.

상기에서 설명한 폴리이미드나 BCB와 같이 고리형 폴리머도 역시 금속에 대한 부착성이 좋지 않다. 이러한 폴리머가 정보 전자 소재로 사용되기 위해서는 여러 가지 다양한 표면에 대한 접착성이 좋아야한다. 즉, 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘 나이트라이드, 알루미늄, 구리, 알루미늄, 금, 은, 백금, 티타늄, 니켈, 탄탈륨, 크로뮴, 및 자체 폴리머에 대한 접착성이 우수해야 한다.

폴리이미드와 BCB 등의 경우 금속 부착성을 증대시키기 위하여 다음과 같은 방법이 도입되었다. 기질(Substrate)을 아미노-프로필트리에톡시실란(amino-propyltriethoxysilane)이나 트리에톡시비닐실란(triethoxyvinylsilane) 등의 두 개의 치환기를 가지는 유기실리콘 커플링제로 처리한 후 폴리머나 폴리머 전구체와 반응시킨다. 이 반응은 실릴 그룹이 가수분해된 후 기질(substrate)의 표면에 있는 히드록시기와 반응하여 공유결합을 만드는 것으로 여겨진다.

고리형 폴리머는 중래의 실리콘 산화물이나 실리콘 나이트라이드 같은 무기물이 주로 사용되는 절연성 전자재료에 사용될 수 있다. 이와 같이 전자재료로 사용되기 위한 고기능성 고분자의 조건은 유전상수와 흡습성이 낮고, 금속 부착성, 강도, 열안정성 및 투명도가 우수하며, 높은 유리전이온도( $T_g > 250$  °C)를 가져야 한다.

이와 같은 폴리머는 반도체나 TFT-LCD의 절연막 등으로 사용되어질 수 있다. 이때 기질(substrate)에 매달린 아미노 그룹이 폴리머나 폴리머 전구체의 치환기와 반응하여 기질(substrate)과 폴리머를 잇는 다리그룹이 된다. 이러한 기술은 미국특허 제4,831,172호에 개시되어 있다. 그러나 이러한 방법은 다중 단계 공정이며 커플링제가 필요한 단점이 있다.

탄화수소로 이루어진 폴리머에 치환기를 도입하는 방법은 폴리머의 화학적 물리적 특성을 조절할 수 있는 유용한 방법이다. 그러나 종종 이러한 치환기에 있는 자유전자쌍이 활성 촉매점과 반응하여 촉매의 독으로 작용하기 때문에 치환기를 폴리머에 도입하는 것은 쉬운 일이 아니다. 치환기가 있는 고리형 모노머를 중합하는 경우 얻어진 폴리머는 분자량이 낮다(미국특허 제3,330,815호).

이러한 문제를 극복하기 위해 치환기를 가진 모노머를 중합의 후반부에 투입하는 방법도 제시되었다(미국특허 제5,179,171호). 그러나 이 방법도 역시 폴리머의 열안정성이 증가되지 않았으며 물리적 또는 화학적 특성 또는 금속접착성이 크게 나아지지 않은 결과를 보였다.

또 다른 방법으로 라디칼 개시제 하에서 치환기를 베이스 폴리머(base polymer)와 반응시키는 방법도 도입되었다. 그러나 이러한 방법은 치환체가 그래프트(graft)되는 곳을 조절할 수 없다는 문제점 뿐 아니라 소량의 라디칼만이 그래프트(graft)된다는 문제점을 안고 있다. 다량의 라디칼은 폴리머를 잘라서 분자량이 낮은 폴리머를 만들거나 베이스 폴리머(base polymer)에 그래프트(graft)되지 않고 자기들끼리 중합되기도 한다.

또한 실릴기를 가진 다중고리화합물을 절연막 등에 사용하는 경우 금속에 부착되면서 물이나 에탄올과 같은 알코올이 부산물로 생기며, 이들이 공정 중에 완전히 제거되지 않아 유전상수를 높이거나 다른 금속을 부식시킬 수 있다.

한편, 에스테르기 또는 아세틸기를 포함하는 노보넨의 중합 또는 공중합은 꾸준한 관심을 받아왔다(Risse et al., *Macromolecules*, 1996, Vol. 29, 2755-2763; Risse et al., *Makromol. Chem.* 1992, Vol. 193, 2915-2927; Sen et al., *Organometallics* 2001, Vol. 20, 2802-2812, Goodall et al., 미국특허 제 5,705,503; Lipian et al., WO 00/20472). 리세 등은 팔라듐 화합물,  $[(\eta^3\text{-ally})\text{PdCl}]_2$ 을  $\text{AgBF}_4$  또는  $\text{AgSbF}_6$ 와 같은 조촉매로 활성화시키거나,  $[\text{Pd}(\text{RCN})]$

442와 같은 촉매를 사용하였다. 센 등은  $[(1,5\text{-Cyclooctadiene})(\text{CH}_3)_2\text{Pd}(\text{Cl})]$ 을  $\text{PPh}_3$

과 같은 포스핀 및  $\text{Na}^+ [3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{4}]$

$\text{B}^-$ 와 같은 조촉매로 활성화하였다. 또한 미국특허 제5,705,503호는 상기 리세 등에 의해 보고된 방법과 유사한 촉매시스템( $[(\eta^3\text{-ally})\text{PdCl}]_2$ 를  $\text{AgBF}_4$  또는  $\text{AgSbF}_6$ 로 활성화 시킴)을 사용한 공중합을 기술하였다.

이러한 문헌들에 보고된 에스테르기 또는 아세틸기를 포함하는 노보넨을 부가중합 또는 부가 공중합하는 경우, 촉매 사용량이 에스테르기 또는 아세틸기를 포함하는 노보넨 모노머 대비 약 1/100에서 1/400까지의 과량의 촉매를 사용하였다. 리피안(Lipian) 등에 의하여 보고된 세계공개 특허공보 WO 00/20472호는 촉매량을 적게 사용하여 노보넨계 모노머의 중합을 실시하였다. 그러나 실시예를 보면 대부분의 노보넨계 모노머의 중합은 알킬노보넨 중합 또는 알킬노보넨과 실릴노보넨의 공중합이다. 에스테르 노보넨의 중합의 경우 실시예 117에 나와 있는데 에스테르 노보넨의 초기 투입량이 부틸노보넨의 양의 5% 밖에 되지 않으며, 따라서 에스테르 노보넨의 중합에 효과적이지 않음을 알 수 있고, 또한 생성된 폴리머에 에스테르 노보넨의 함량이 표시되어 있지 않으나 매우 소량임을 예측할 수 있다. 또한 실시예 134에는 아세틸기를 포함한 노보넨의 중합이 나와 있는데, 이 경우 역시 중합수율이 5% 정도에 그치는 매우 비효율적인 촉매 시스템을 보여준다.

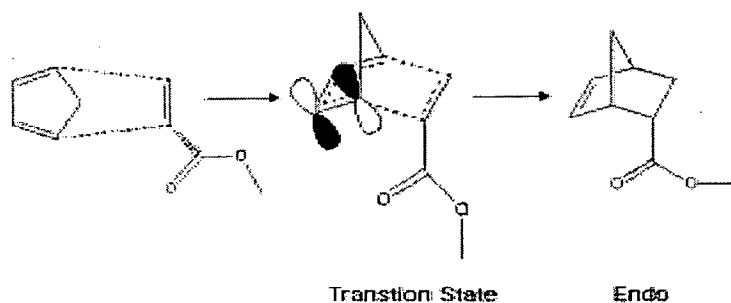
또한 상기 국제 공보(WO 00/20472)의 발명자와 동일한 저자들에 의해 2001년에 발표된 문헌(Sen et al., *Organometallics* 2001, Vol. 20, 2802-2812)을 보면 에스테르 노보넨의 중합시 중합 수율이 40% 이하이며 촉매량 역시 모노머 대비 약 1/400 정도의 대량을 사용하였음을 보여주고 있다.

이렇게 촉매가 많이 사용되는 이유는 촉매가 노보넨의 에스테르기나 아세틸기와 같은 극성기와 상호작용하여 활성이 떨어지는 것으로 여겨진다(Sen et al., *Organometallics* 2001, Vol. 20, 2802-2812). 즉 에스테르기나 아세틸기를 포함하는 노보넨을 합성하는 경우 열역학적으로는 엑소 이성질체가 더욱 안정하지만 반응속도론적으로는 엔도 이성질체가 안정화되어 엑소 이성질체가 엔도 이성질체보다 많이 생성되는 것으로 알려져 있다.

이러한 엔도 이성질체가 많이 생성되는 것은 하기 반응식 2 및 반응식 3에 나타난 바와 같이 딜스-알더 반응에서 산소의 독립쌍(lone-pair) 전자와 다이엔의 파이-오비탈과의 상호작용이나 다이엔의 메틸기와 에스테르기와와의 스테릭(steric) 상호작용 등으로 설명되어 질 수 있다.

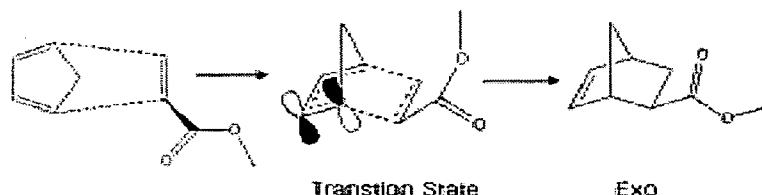
(반응식 2)

엔도 이성질체 합성의 전이상태(transition state)



(반응식 3)

엑소 이성질체 합성의 전이상태(transition state)



이와 같이 생성된 엔도 이성질체는 이후 중합반응에서 촉매의 활성을 죽이는 촉매 독으로 작용하는 것으로 알려져 있다(Risse et al., *Macromolecules*, 1996, Vol. 29, 2755-2763; Risse et al., *Makromol. Chem.* 1992, Vol. 193

, 2915-2927). 따라서, 가능하면 중합용액 내에 엑소 이성질체가 많이 존재하는 것이 에스테르기나 아세틸기를 포함하는 노보넨 모노머의 중합에 유리하다. 또한 엔도 이성질체의 존재 하에서도 중합활성이 저하되지 않도록 리간드를 디자인하여 도입하는 방법이 필요하다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 고려하여, 유전상수가 낮으며, 흡습성이 낮고, 유리전이 온도가 높으며, 열안정성 및 산화안정성(oxidative stability)이 우수하고, 내화특성이 우수하고 질기며(toughness), 금속접착성이 우수한 고리형 올레핀 중합체를 제조할 수 있는 촉매 시스템 및 이를 이용한 고리형 올레핀 중합체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 다른 목적은 편광판의 보호필름 등으로 사용될 수 있는 광학적 특성이 우수한 고리형 올레핀 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 집적회로, 회로인쇄기판 또는 다중 칩모듈(multichip modules)과 같은 전자소자에 사용될 수 있는 고리형 올레핀 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 커플링제 없이 전자 소재의 기질(substrate)에 부착될 수 있는 고리형 올레핀 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 구리, 은, 또는 금의 기질(substrate)에 잘 부착되는 고리형 올레핀 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 에스테르기 또는 아세틸기를 포함하는 노보넨계 화합물의 호중합체 또는 공중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 에스테르기 또는 아세틸기를 포함하는 노보넨계 화합물의 모노머 중에서 엔도 이성질체가 대다수인 엔도리치(50 mole % 이상) 경우에도 우수한 중합 활성을 나타내는 공중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, 에스테르기 또는 아세틸기의 극성 기능기를 포함하는 노보넨계 부가중합체 제조용 촉매 시스템에 있어서,

a) 10 족의 전이금속 화합물;

b) 큰 각도가 적어도 160 °인 중성의 15족 전자주개 리간드를 함유하는 화합물; 및

c) 상기 a)의 전이금속에 약하게 배위될 수 있는 음이온을 제공할 수 있는 염

을 포함하는 촉매시스템을 제공한다.

또한 본 발명은 에스테르기 또는 아세틸기의 극성 기능기를 포함하는 노보넨계 부가중합체의 제조방법에 있어서,

용매 상에서 에스테르기 또는 아세틸기를 함유하는 노보넨계 모노머를

i) 10 족의 전이금속 화합물;

ii) 큰 각도가 적어도 160 °인 중성의 15족 전자주개 리간드를 함유하는 화합물; 및

iii) 상기 i)의 전이금속에 약하게 배위될 수 있는 음이온을 제공할 수 있는 염

을 포함하는 촉매시스템의 촉매성분과 접촉시켜 부가 중합하는 단계

를 포함하는 노보넨계 부가중합체의 제조방법을 제공한다.

이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명자들은 적당한 리간드가 도입된 촉매 하에서 에스테르기 또는 아세틸기의 극성 기능기를 포함하는 노보넨계 모노머를 부가중합하면 중합되는 모노머의 엑소 또는 엔도 이성질체와 상관없이 높은 수율과 높은 분자량의 에스테르기 또는 아세틸기의 극성 기능기를 포함하는 노보넨계 부가 중합체를 제조할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

본 발명은 극성작용기를 포함하는 노보넨계 중합체를 제조함에 있어서, 엔도 이성질체의 에스테르기나 아세틸기에 의한 촉매 활성 저하를 피할 수 있는 적당한 리간드가 도입된 촉매 및 조촉매를 포함하는 노보넨계 중합용 고효율성 촉매 시스템을 제공하며, 이 촉매 시스템을 이용하여 에스테르 또는 아세틸기를 포함하는 치환기를 가진 노보넨계 모노머를 부가 중합하여 수율과 분자량의 손실없이 에스테르 또는 아세틸기를 포함하는 치환기를 가진 노보넨계 모노머를 반복단위로 포함하는 노보넨계 부가 중합체를 제조하는 고리형 올레핀 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

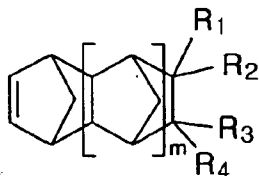
본 발명의 촉매 시스템은 종래의 촉매 시스템보다 훨씬 적은 촉매를 사용하면서도 에스테르 또는 아세틸기를 포함하는 치환기를 가진 노보넨계 화합물을 중합할 수 있다. 이때의 촉매 사용량은 에스테르기 또는 아세틸기를 포함하는 노보넨 모노머(을) 대비 1/2500 내지 1/100000으로, 소량의 촉매를 사용하면서도 우수한 중합결과를 얻을 수 있다.

상기 촉매 시스템은 i) 10 족의 전이금속 화합물; ii) 큰 각도가 적어도 160 °인 중성의 15족 전자주개 리간드를 함유하는 화합물; 및 iii) 상기 i)의 전이금속에 약하게 배위될 수 있는 음이온을 제공할 수 있는 염의 혼합물 또는 이들

의 작용을 포함한다. 즉, 이들을 용매 상에 혼합함으로써 활성화된 촉매 용액을 제조하여 중합에 사용할 수 있으며, 혹은 이들을 각각 중합 용액에 투입하여 중합에 사용할 수도 있다. 상기 노보넨계 부가중합체는 에스테르기 또는 아세틸기의 극성 기능기를 포함하는 노보넨계 호모중합체가 될 수도 있고, 서로 다른 에스테르기 또는 아세틸기의 극성 기능기를 포함하는 노보넨계 코중합체의 공중합체가 될 수도 있으며, 또는 에스테르기 또는 아세틸기의 극성 기능기를 포함하는 노보넨계 코중합체와 에스테르기 또는 아세틸기의 극성 기능기를 포함하지 않는 노보넨계 코중합체의 공중합체가 될 수도 있다.

본 발명의 에스테르기 또는 아세틸기를 포함하는 노보넨계 폴리머는 하기 화학식 7로 표시되는 적어도 하나 이상의 에스테르기 또는 아세틸기를 포함하는 노보넨계 모노머를 10 쪽의 금속 촉매의 존재 하에서 호모중합하거나 에스테르기 또는 아세틸기를 포함하는 노보넨계 모노머와 노보넨을 상기 10 쪽의 금속 촉매를 포함하는 촉매 시스템 하에서 용액상에서 공중합하여 하여 얻는다.

(화학식 7)



상기 화학식 7의 식에서,

$m$ 은 0 내지 4의 정수이고,

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , 및  $R_4$  중 적어도 하나는 에스테르기 또는 아세틸기를 포함하는 라디칼이고;

나머지는 각각 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬; 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아르알킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 또는 할로겐이고,

상기  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , 및  $R_4$ 는 에스테르기 또는 아세틸기를 포함하는 라디칼, 수소, 또는 할로겐이 아니면  $R_1$ 과  $R_2$ , 또는  $R_3$ 와  $R_4$ 가 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리덴 그룹을 형성할 수 있고, 또는  $R_1$ , 또는  $R_2$ 가  $R_3$ , 및  $R_4$

4 중의 어느 하나와 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 시클릭 그룹, 또는 탄소수 6 내지 17의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있다.

고리형의 노보넨계 모노머 또는 노보넨 유도체는 하기 화학식 8과 같은 최소한 하나의 노보넨(바이사이클로[2.2.1]헵트-2-엔(bicyclo[2.2.1]hept-2-ene)) 단위를 포함하는 모노머를 뜻한다.

(화학식 8)



본 발명의 폴리머는 에스테르기 또는 아세틸기를 가진 고리형 반복 단위를 가지며, 그 양은 0.1 내지 100 몰%이다.

본 발명의 중합체를 제조하는 폴리머 시스템은 최소한 한 종류의 에스테르기 또는 아세틸기를 포함하는 노보넨계 모노머와 에스테르기 또는 아세틸기를 포함하지 않는 노보넨계 모노머를 10 쪽의 금속 화합물을 촉매로 포함하는 촉매 시스템 하에서 중합하여 제조한다. 상기 폴리머 시스템은 통상적인 중합방법과 같이 용매에 중합하고자 하는 모노머, 및 촉매를 혼합하고, 이 반응 혼합물로부터 중합하여 제조한다. 또한 상기 에스테르기 또는 아세틸기를 포함하는 노보넨계 모노머는 엔도 또는 엑소의 이성질체를 따로 분리하지 않고 사용한다.

본 발명의 촉매시스템을 더욱 구체적으로 설명한다.

상기 i)의 10 쪽의 전이금속은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이 바람직하다:

(화학식 1)

$M(R)_2$

상기 화학식 1의 식에서,

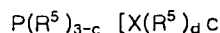
$M$ 은 10족 금속이고,

$R$ 은  $(R')_2N$ ,  $(R')_2P$ , 또는 하이드로카빌, 아세틸아세토네이트(acetylacetonate,  $R''C(O)CHC(O)R''$ ) 또는 아세테이트(acetate)기와 같이  $\sigma$  결합과  $\pi$  결합을 제공하는 음이온성 리간드이며,

여기에서 상기  $R'$  및  $R''$ 은 각각 수소, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아르알킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이다.

상기 ii)의 큰 각도가 적어도 160 °인 중성의 15족 전자주게 리간드를 함유하는 화합물은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물이 바람직하다:

(화학식 2)



상기 화학식 2의 식에서,

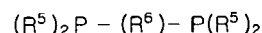
X는 산소, 황, 실리콘, 또는 질소이고;

c는 0 내지 3의 정수이며; X가 산소나 황이면 d는 1이고, X가 실리콘이면 d는 3이고, 또는 X가 질소이면 d는 2이며;

c가 3이고, X가 산소이면 두 개 또는 세 개의 R<sup>5</sup>는 산소와 서로 연결되어 시클릭 그룹을 형성할 수 있고; c가 0이면 두 개의 R<sup>5</sup>는 서로 연결되어 포스파사이클(phosphacycle)을 형성할 수 있고;

R<sup>5</sup>는 각각 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아르알킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알킬)실릴, 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알콕시)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 아르알킬)실릴; 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알킬)실록시; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬)실록시; 또는 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴)실록시이고; 이때 각각의 치환기는 선형 또는 가지 달린 할로알킬, 또는 할로겐으로 치환될 수 있으며;

(화학식 3)



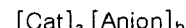
상기 화학식 3의 식에서,

R<sup>5</sup>는 화학식 2의 식의 정의와 동일하며;

R<sup>6</sup>은 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 20의 아릴; 또는 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아르알킬(aralkyl)이다.

또한 상기 iii)의 상기 i)의 전이금속에 약하게 배위될 수 있는 음이온을 제공할 수 있는 염은 하기 화학식 4로 표시되는 염이 바람직하다:

(화학식 4)



상기 화학식 4의 식에서,

Cat는 수소; 1족 금속, 2족 금속, 또는 전이금속의 양이온; 및 이들 양이온을 함유하는 유기단으로 이루어진 군으로부터 선택되는 양이온이며, 이 양이온에는 상기 ii)의 약하게 결합하는 중성의 15족 전자주게 화합물이 결합될 수 있으며;

Anion은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 금속 M에 약하게 배위될 수 있는 음이온이며, 보레이트, 알루미늄에이트, SbF<sub>6</sub>, PF<sub>6</sub>, AlF<sub>3</sub>O<sub>3</sub>

SCF<sub>3</sub>, SbF<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>F, AsF<sub>6</sub>, 퍼플루오로아세테이트(perfluoroacetate; CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>), 퍼플루오로프로피오네이트(perfluoropropionate; C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>), 퍼플루오로부틸레이트(perfluorobutyrate; CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 퍼클로레이트(perchlorate; ClO<sub>4</sub>), 파라-톨루엔설폰에이트(p-toluenesulfonate; p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>), 보라타벤젠, 및 할로겐으로 치환되거나 치환되지 않은 카보레인으로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온이며;

a와 b는 각각 양이온과 음이온의 개수를 나타내며, 이들은 cat와 anion이 전기적으로 중성이 되도록 전하를 맞추도록 정하여진다.

상기 화학식 4의 양이온을 포함하는 유기단은 [NH(R<sup>7</sup>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 또는 [N(R

<sup>7</sup>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>인 양모늄; [PH(R<sup>7</sup>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 또는 [P(R<sup>7</sup>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>

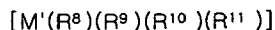
포스포늄; [C(R<sup>7</sup>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>인 카보늄; 또는 [Si(R<sup>7</sup>)

<sub>3</sub>]<sup>+</sup>인 실리륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 바람직하다. 여기에서, 상기 각각의 R<sup>7</sup>은 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 할로겐으로 치환된 알킬 또는 실릴 알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬; 할로겐으로 치환된 싸클로알킬 또는 실릴 싸클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 할로겐으로 치환된 아릴 또는 실릴 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아르알킬(aralkyl); 또는 할로겐으로 치환된 아르알킬 또는 실릴 아르알킬이다.

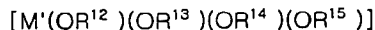
또한 상기 화학식 4의 보레이트 또는 알루미늄에이트는 하기 화학식 5 또는 화학식 6으로 표시되는 음이온이 바람직하다.

(화학식 5)





(화학식 6)



상기 화학식 5, 및 화학식 6의 식에서,

M'는 보론이나 알루미늄이고;

각각의  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$

,  $R^{14}$ , 및  $R^{15}$ 는 할로겐으로 치환되었거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 또는 알케닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아르알킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 트리알킬실록시; 또는 탄소수 18 내지 48의 선형 또는 가지 달린 트리아릴실록시이다.

본 발명은 특히 적당한 리간드를 도입하여 엔도 이성질체의 에스테르기나 아세틸기에 의한 촉매 활성 저하를 피할 수 있는 고효성의 촉매 시스템 하에 상기 노보넨계 화합물의 모노머를 부가중합하는 방법을 제시한다.

DFT(density functional theory) 계산을 하여 보면, 도 1에 나타난 모형도와 같이 에스테르와 같은 극성기가 노보넨의 엔도위치에 있을 때 에스테르의 산소와 팔라듐과의 킬레이트 효과가 발생하여, 도 2에 나타난 모형도와 같이 에스테르와 같은 극성기가 노보넨의 엑소위치에 있을 때보다 촉매가 상당히 안정되어짐(-17.4 Kcal/mol)을 알 수 있다.

따라서 또 다른 에스테르 노보넨 모노머가 이와 같이 안정되어진 촉매에 접근이 어려워지게 되고, 이러한 이유 때문에 촉매의 중합 활성 저하를 피할 수 없게 된다. 그러나 상기에서 설명한 바와 같이 엔도-에스테르노보넨 모노머에 의한 촉매 활성저하를 적당한 크기의 포스핀을 도입하면 피할 수 있음을 DFT 계산을 통하여 알 수 있다.

도 3a, 도 3b, 및 도 3c는 포스핀 기가 없을 때의 촉매의 위치와 에스테르기의 위치에 따른 구조의 안정성을 비교한 것으로, 촉매와 에스테르기가 모두 노보넨에 대해 엑소위치에 존재하는 구조(도 3a), 촉매는 노보넨에 대해 엑소위치에 있으나 에스테르기는 노보넨에 대해 엔도 위치에 존재하는 구조(도 3b), 촉매와 에스테르기가 모두 노보넨에 대해 엔도위치에 존재하는 구조(도 3c)이다. 이상의 세 가지 구조의 안정성을 비교하여 보면, 도 3c의 구조에 비하여 도 3a의 구조는 17.4 kcal/mol 정도 불안정하며, 도 3b의 구조는 도 3c의 구조에 비하여 18.3 kcal/mol 정도 불안정하다. 따라서 촉매와 에스테르기가 모두 노보넨에 대하여 엔도위치에 존재하는 것이 안정화되며, 엔도 이성질체가 중합 활성을 낮춤을 예측할 수 있다.

상기 촉매에 포스핀 리간드를 도입하여 보면 포스핀 리간드의 크기에 따라서 촉매의 안정성이 크게 변화됨을 보여준다. 도 4a, 도 4b, 및 도 4c는  $PH_3$  리간드가 촉매에 존재할 때 촉매의 위치와 에스테르기의 위치에 따른 구조의 안정성을 비교한 것으로, 촉매와 에스테르기가 모두 노보넨에 대해 엑소위치에 존재하는 구조(도 4a), 촉매는 노보넨에 대해 엑소위치에 있으나 에스테르기는 노보넨에 대해 엔도 위치에 존재하는 구조(도 4b), 촉매와 에스테르기가 모두 노보넨에 대해 엔도위치에 존재하는 구조(도 4c)이다. 이상의 세 가지 구조의 안정성을 비교하여 보면, 도 4c의 구조에 비하여 도 4a의 구조는 6.6 kcal/mol 정도 불안정하며, 도 4b의 구조는 도 4c의 구조에 비하여 4.83 kcal/mol 정도 불안정하다. 따라서 촉매와 에스테르기가 모두 노보넨에 대하여 엔도위치에 존재하는 것이 여전히 안정화되며 엔도 이성질체에 의한 촉매의 중합 활성 저하를 피할 수 있다.  $PH_3$ 와 처럼 큰 각도(cone angle)가 작은 포스핀 리간드의 경우, 상대적인 안정성 차이가 줄어드나 여전히 엔도위치에 존재하는 구조가 더 안정하다.

이와 같은 상대적인 안정성의 차이는 포스핀 리간드의 콘 각도가 커짐에 따라 줄어들게 된다.  $PPh_3$ 의 경우는 상대적인 안정성이 감소함을 알 수 있다.

또 하나의 예를 보면,  $PPh_3$  리간드가 촉매에 존재할 때 촉매의 위치와 에스테르기의 위치한 것이다. 도 5a, 도 5b, 및 도 5c는  $PPh_3$  리간드가 촉매에 존재할 때 촉매의 위치와 에스테르기의 위치에 따른 구조의 안정성을 나타낸 것으로, 촉매와 에스테르기가 모두 노보넨에 대해 엑소위치에 존재하는 구조(도 5a), 촉매는 노보넨에 대해 엑소위치에 있으나 에스테르기는 노보넨에 대해 엔도 위치에 존재하는 구조(도 5b), 촉매와 에스테르기가 모두 노보넨에 대해 엔도위치에 존재하는 구조(도 5c)이다. 이상의 세 가지 구조의 안정성을 비교하여 보면, 도 5c의 구조에 비하여 도 5a의 구조는 5.44 kcal/mol 정도 불안정하며, 도 5b의 구조는 도 5c의 구조에 비하여 4.62 kcal/mol 정도 불안정하다. 따라서 촉매와 에스테르기가 모두 노보넨에 대하여 엔도위치에 존재하는 것이 여전히 안정화되며 엔도 이성질체에 의한 촉매의 중합 활성 저하를 피할 수 없다.

그러나 포스핀 리간드가  $P(cyclohexyl)_3$ 와 같이 콘 각도가  $160^\circ$  이상인 경우 상대적인 안정성의 변화가 일어난다. 도 6a, 도 6b, 및 도 6c는  $P(cyclohexyl)_3$  (콘각도  $180^\circ$ ) 리간드가 촉매에 존재할 때 촉매의 위치와 에스테르기의 위치에 따른 구조의 안정성을 나타낸 것으로, 촉매와 에스테르기가 모두 노보넨에 대해 엑소위치에 존재하는 구조(도 6a), 촉매는 노보넨에 대해 엑소위치에 있으나 에스테르기는 노보넨에 대해 엔도 위치에 존재하는 구조(도 6b), 촉매와 에스테르기가 모두 노보넨에 대해 엔도위치에 존재하는 구조(도 6c)이다. 이상의 세 가지 구조의 안정성을 비교하여 보면, 도 6c의 구조에 비하여 도 6a의 구조는 1.61 kcal/mol 정도 "안정"하며, 도 6b의 구조는 도 6c의 구조에 비하여 1.41 kcal/mol 정도 불안정하다. 따라서 촉매와 에스테르기가 모두 노보넨에 대하여 엔도위치에 존재하는 구조는 더 이상 안정화 되지 않으며, 엑소 이성질체와 비교하여 엔도 이성질체에 의한 촉매의 중합 활성 저하는 없어지게 된다.

따라서 이와 같이 콘 각도가 큰 포스핀과 같은 리간드를 촉매에 도입하게 되면 엔도 이성질체에 의한 촉매 활성저하를 피할 수 있게 되며, 활성이 증대된 촉매의 디자인이 가능하다. 이와 같은 촉매의 활성증대 효과는 팔라듐에 붙은 리간드가 알릴(allyl) 뿐만 아니라 아세틸아세토네이트(acetylacetonate) 또는 아세테이트(acetate)와 같은  $\sigma$  결합과  $\pi$  결합을 제공하는 음이온성 리간드에서도 마찬가지로 나타난다.

이러한 활성 촉매종을 생성하는데는 보다 효율적인 촉매 시스템은 하기 실시예에 나타난 바와 같이  $[(allyl)Pd(Cl)]_2$ 와 보레이트와 포스핀으로 이루어진 시스템보다는  $Pd(acac)_2$  또는  $Pd(acetate)_2$

와 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로보레이트)(dimethylanilinium tetrakis(pentaf luoroborate)), 및 트리세클로헥실포스핀(tricyclohexylphosphine)으로 이루어진 촉매 시스템이 더욱 효과적이다. 이러한 이유는 아세틸아세토 네이트(acetylacetonate)기가 팔라듐에서 보다 잘 떨어져나가서 팔라듐 금속주위에 보다 큰 공간을 형성하여 커다란 노보넨 모노머가 접근하기 용이하기 때문인 것으로 여겨진다.

따라서 본 발명은 10 족의 전이금속과 큰 각도가 적어도 160 °이상의 중성의 15족 전자주개 리간드, 및 약하게 배위될 수 있는 용이온을 제공할 수 있는 염으로 구성된 촉매 시스템을 제공한다.

이를 위하여 촉매시스템은

- i) 10 족의 전이금속 1 몰;
- ii) 큰 각도가 적어도 160 °인 중성의 15족 전자주개 리간드를 함유하는 화합물 1 내지 3 몰; 및
- iii) 상기 i)의 전이금속에 약하게 배위될 수 있는 용이온을 제공할 수 있는 염 1 내지 2 몰

의 조성비로 에스테르기 또는 아세틸기를 포함하는 노보넨 모노머 중량 대비 1/2500 내지 1/100000으로 에스테르기 또는 아세틸기를 포함하는 노보넨 화합물의 중합에 참여시키는 것이 바람직하다.

본 발명의 중합반응이 진행되는 온도는 -100 내지 200 °C, 바람직하게는 -60 °C 내지 150 °C, 또는 더욱 바람직하게는 -10 내지 150 °C이다. 이때 중합 용매의 끓는점이 중합온도보다 높은 용매를 선택하는 것이 바람직하다.

본 발명의 중합체의 분자량(Mn)은 10,000 내지 1,000,000 사이가 바람직하다.

본 발명의 제조방법으로 제조되는 에스테르기 또는 아세틸기를 포함하는 고리형 올레핀 부가중합체는 에스테르기 또는 아세틸기가 금속에 직접 부착되므로 여타의 부산물을 생성시키지 않는다.

중래의 실험기를 가진 다중고리 화합물은 금속에 부착되면서 물이나 에탄올과 같은 알코올이 부산물로 생기며 이들이 공정중 완전히 제거되지 않고 유전상수를 낮추거나 다른 금속을 부식시킬 수 있지만, 본 발명의 에스테르기 또는 아세틸기를 포함하는 고리형 올레핀 부가중합체는 이들이 금속과 부착될 때 여타의 부산물이 생성되지 않고 직접 금속과 강하게 부착되므로 유전상수가 높아지거나 또는 다른 금속을 부식시킬 염려가 없다.

따라서 본 발명의 고리형 올레핀 부가중합체는 유전상수가 낮으며, 흡습성이 낮고, 유리전이 온도가 높으며, 열안정성 및 산화안정성(oxidative stability)이 우수하고, 내화학적성이 우수하고 질기며(toughness), 금속 접착성이 우수하다. 또한 광학적 특성이 우수하며, 커플링제 없이 전자 소재의 기질(substrate)에 부착될 수 있으며, 구리, 은 또는 금의 기질(substrate)에 잘 부착되는 고리형 올레핀 부가중합체이므로, 집적회로나 다 중 칩모듈(multichip modules)과 같은 전자소재를 구성하는 저유전 코팅제 또는 필름에도 사용될 수 있다.

이하의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지만 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

(실시예)

공기나 물에 민감한 화합물을 다루는 모든 작업은 표준 쉘렌크 기술(standard Schlenk technique) 또는 드라이 박스 기술을 사용하여 실시하였다. 핵자기 공명 스펙트럼은 브루커 300 스펙트로미터(Bruker 300 spectrometer)를 사용하여 얻었으며, <sup>1</sup>H NMR은 300 MHz에서 그리고 <sup>13</sup>C NMR은 75 MHz에서 측정하였다. 중합체의 분자량과 분자량 분포는 GPC(gel permeation chromatography)를 사용하여 측정하였으며 이때 폴리스티렌(polystyrene) 샘플을 표준으로 하였다. TGA 및 DSC와 같은 열분석은 TA Instrument(TGA 2050; heating rate 10 K/min)를 이용하여 실시하였다.

톨루엔은 potassium/benzophenone에서 증류하여 정제하였으며, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>는 CaH<sub>2</sub>

에서 증류 정제되었다.

Pd 금속과 노보넨 착물(complex)의 여러 가지 아이소머(isomer)들에 대한 계산은 밀도 작용 이론(Density Functional Theory; DFT) 방법(Hoehnberg et al., Phys. Rev. B., 1964, Vol. 136, 864; Kohn et al., J. Phys. Rev. A., 1965, Vol. 140, 1133) 중에서 Becke-Lee-Yang-Parr(BLYP) 2 functional(Becke, Phys. Rev. A., 1988 Vol. 38, 3098; Lee et al., Phys. Rev. B., 1988, Vol. 37, 785)을 이용하였고, 프로그램은 DFT 코드(code)인 Dmol3-4 package (Delley, J. Chem. Phys. 1990, Vol. 92, 508; J. Quant. Chem. 1998, Vol. 69, 423)를 사용하였다.

기본조(basis set)는 Pd 금속을 제외하고 DND(Double Numerical plus d-functions)를 이용하였으며, Pd 금속은 코어(core) 부분을 ECP(Effective Core Potential)5-6 (Dolg et al., J. Chem. Phys. 1987, Vol. 86, 866; Bergner et al., J. Phys. 1993, Vol. 80, 1431)를 사용하여 나타내었다.

아이소머(Isomer)의 최소(minimum) 에너지를 구하기 위한 GO(geometry optimization)를 할 때 구조에 대해서 어떤 제약(constraint)도 주지 않았다. 계산한 모든 시스템은 전하가 +1 이고 중복(doublet) 인 OS(open shell) 계산이므로 SUOS-WF(spin-unrestricted open shell wave function)을 이용하였다.

수적분(Numerical integration)을 구하기 위해 중간 그리드(medium grid)를 사용하였고, 빠른 SCF 수렴(convergence)을 위하여 0.005 hartree의 열 표본(thermal smearing) 알고리즘을 적용하였다. SCF시 밀도 수렴 표준(density convergence criteria)은 1 x 10<sup>-5</sup> 로 하였으며, 구조 최적화에서의 에너지 수렴(convergence)과 경사 수렴 표준(gradient convergence criteria)은 각각 2 x 10<sup>-5</sup> 과 4 x 10<sup>-5</sup> 로 하였다.

제조예 1

(엑소 리치 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르의 합성)

2 L 고압반응기에 DCPD(dicyclopentadiene, 알드리치, 256.5 mL, 1.9 mol), 메틸아크릴레이트(알드리치, 405 mL, 4.5 mol), 하이드로퀴논(3.2 g, 0.03 mol)을 넣은 후 온도를 180 °C까지 올렸다. 300 rpm로 교반하면서 6 시간 반응시킨 후, 종료되면 반응물을 식히고 증류장치로 옮겼다. 진공 펌프를 이용하여 1 torr로 감압 증류하여 50 °C에서 생성물을 얻었다(수율: 86 %). 이 생성물의 엑소 이성질체와 엔도 이성질체의 몰 비율(몰%)은 52 : 48 이었다.

<sup>1</sup>H-NMR (600MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 6.17 (dd, 1H), 5.91 (dd, 1H), 3.60 (s, 3H), 3.17 (b, 1H), 2.91 (m, 1H), 2.88 (b, 1H), 1.90 (m, 1H), 1.42 (m, 2H), 1.28 (m, 1H); exo: δ 6.09 (m, 2H), 3.67 (s, 3H), 3.01 (b, 1H), 2.88 (b, 1H), 2.20 (m, 1H), 1.88 (m, 1H), 1.51 (d, 1H), 1.34 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (600MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 29.10 (CH<sub>2</sub>), 42.39 (CH), 43.03 (CH), 45.52(CH), 49.47(CH<sub>2</sub>), 51.28(CH<sub>3</sub>), 132.23(CH), 137.56(C H), 175.02(C); exo

: δ 30.20(CH<sub>2</sub>), 41.49(CH), 42.83(CH), 46.21(CH<sub>2</sub>), 46.43(CH), 51.53(CH<sub>3</sub>

), 135.59(CH), 139.90(CH), 176.52(C).

#### 제조예 2

(엔도리치 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르의 합성)

2 L 고압반응기에 DCPD(dicyclopentadiene, 알드리치, 256.5 mL, 1.9 mol), 메틸아크릴레이트(알드리치, 405 mL, 4.5 mol), 하이드로퀴논(3.2 g, 0.03 mol)을 넣은 후 온도를 180 °C까지 올렸다. 300 rpm로 교반하면서 5 시간 반응시킨 후, 종료되면 반응물을 식히고 증류장치로 옮겼다. 진공 펌프를 이용하여 1 torr로 감압 증류하여 50 °C에서 생성물을 얻었다(수율: 85 %). 이 생성물의 엑소 이성질체와 엔도 이성질체의 몰 비율(몰%)은 41.1 : 58.9 이었다.

<sup>1</sup>H-NMR (600MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 6.17 (dd, 1H), 5.91 (dd, 1H), 3.60 (s, 3H), 3.17 (b, 1H), 2.91 (m, 1H), 2.88 (b, 1H), 1.90 (m, 1H), 1.42 (m, 2H), 1.28 (m, 1H); exo: δ 6.09 (m, 2H), 3.67 (s, 3H), 3.01 (b, 1H), 2.88 (b, 1H), 2.20 (m, 1H), 1.88 (m, 1H), 1.51 (d, 1H), 1.34 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (600MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 29.10 (CH<sub>2</sub>), 42.39 (CH), 43.03 (CH), 45.52(CH), 49.47(CH<sub>2</sub>), 51.28(CH<sub>3</sub>), 132.23(CH), 137.56(C H), 175.02(C); exo

: δ 30.20(CH<sub>2</sub>), 41.49(CH), 42.83(CH), 46.21(CH<sub>2</sub>), 46.43(CH), 51.53(CH<sub>3</sub>

), 135.59(CH), 139.90(CH), 176.52(C).

#### 제조예 3

(엑소리치 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르의 합성)

2 L 고압반응기에 DCPD(dicyclopentadiene, 알드리치, 180 mL, 1.34 mol), 부틸아크릴레이트(JUNSEI, 500 mL, 3.49 mol), 하이드로퀴논(2.7 g, 0.025 mol)을 넣은 후 온도를 190 °C까지 올렸다. 300 rpm으로 교반하면서 5 시간 반응시킨 후, 종료되면 반응물을 식히고 증류장치로 옮겼다. 진공 펌프를 이용하여 1 torr로 감압 증류하여 80 °C에서 생성물을 얻었다(수율: 78 %). 이 생성물의 엑소 이성질체와 엔도 이성질체의 몰 비율(몰%)은 56.2 : 43.8 이었다.

<sup>1</sup>H-NMR (600MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 6.17 (dd, 1H), 5.86 (dd, 1H), 3.97 (t, 2H), 3.15 (b, 1H), 2.88 (m, 1H), 2.85 (b, 1H), 1.86 (m, 1H), 1.57 (m, 2H), 1.35 (m, 4H), 1.21 (m, 1H), 0.89 (t, 3H); exo: δ 6.09 (m, 2H), 4.05 (t, 2H), 2.98 (b, 1H), 2.86 (b, 1H), 2.20 (m, 1H), 1.88 (m, 1H), 1.58 (m, 2H), 1.50 (d, 1H), 1.34 (m, 4H), 0.89 (t, 3H).

<sup>13</sup>C-NMR (600MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 13.57(CH<sub>3</sub>), 19.04 (CH

<sub>2</sub>), 29.00 (CH<sub>2</sub>), 30.63 (CH<sub>2</sub>), 42.39 (CH), 43.20 (CH), 45.56 (CH), 49.45 (CH<sub>2</sub>), 63.83 (CH

<sub>2</sub>), 132.21 (CH), 137.50 (CH), 174.05 (C); exo: δ 13.57(CH<sub>3</sub>), 19.04 (CH<sub>2</sub>), 30.14 (CH<sub>2</sub>), 30.63 (CH<sub>2</sub>), 41.48 (CH), 43.04 (CH), 46.19 (C H<sub>2</sub>), 46.48 (CH), 64.07 (CH<sub>2</sub>), 135.61 (CH), 137.84 (CH), 176.05 (C).

#### 제조예 4

(엔도리치 알릴아세테이트 노보넨의 합성)

2 L 고압반응기에 DCPD(dicyclopentadiene, 알드리치, 248 mL, 1.852 mol), 알릴아세테이트(알드리치, 500 mL, 4.63 mol), 하이드로퀴논(0.7 g, 0.006 mol)을 넣은 후 온도를 180 °C까지 올렸다. 300 rpm로 교반하면서 5 시간 반응시킨 후, 종료되면 반응물을 식히고 증류장치로 옮겼다. 진공 펌프를 이용하여 1 torr로 감압 증류를 2차에 걸쳐서 실시하여 56 °C에서 생성물을 얻었다(수율: 30 %). 이 생성물의 엑소 이성질체와 엔도 이성질체의 몰 비율(몰%)은 17 : 83 이었다.

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 6.17 ~ 5.91 (m, 2H), 4.15 ~ 3.63 (m, 2H), 2.91 ~ 2.88 (m, 2H), 2.38 (m, 1H), 2.05 (s, 3H), 1.83 (m, 1H), 1.60 ~ 1.25 (m, 2H), 0.57 (m, 1H)

#### 실시예 1

(노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 부가 호모중합체 제조 - 트리씨클로헥실포스핀과  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  를 촉매로 이용한 제조)

250 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 상기 제조에 1의 엑소리치 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 10.0 g(65.7 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 15 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 톨루엔 5 mL에 녹인 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트(Palladium(II) acetylacetonate) 2.0 mg과 트리씨클로헥실포스핀(Tricyclohexyl phosphine) 1.84 mg, 조촉매로  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  2 mL에 녹인 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 10.6 mg을 투입하고 18 시간 동안 90 °C 에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 호모중합체 3.34 g을 얻었다(수율: 투입된 단량체 총량기준 33.4 몰%). 이 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 31,700, 중량평균 분자량(Mw)은 71,400 이었다.

## 실시예 2

(노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 부가 호모중합체 제조 - 트리씨클로헥실포스핀과  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  를 촉매로 이용한 제조)

250 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 상기 제조에 3의 엑소리치 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 10 g(51.47 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 5 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 톨루엔 5 mL에 녹인 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트(Palladium(II) acetylacetonate;  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ) 3.14 mg과 트리씨클로헥실포스핀 2.89 mg, 조촉매로  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  2 mL에 녹인 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 16.5 mg을 투입하고 17 시간 동안 90 °C 에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 17 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 호모중합체 4.83 g을 얻었다(수율: 투입된 단량체 총량기준 48.3 몰%). 이 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 45,000, 중량평균 분자량(Mw)은 84,000 이었다.

## 비교예 1

(노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 부가 호모중합체 제조 - 트리페닐포스핀과  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  를 촉매로 이용한 제조)

250 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 상기 제조에 1의 엑소리치 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 5 g(32.90 mmol)과 정제된 톨루엔 5 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 톨루엔 5 mL에 녹인 촉매로 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트(Palladium(II) acetylacetonate;  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ) 1.00 mg과 트리페닐포스핀 0.92 mg, 조촉매로  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  2 mL에 녹인 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 5.26 mg을 투입하고 18 시간 동안 90 °C 에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하였으나 공중합체 침전물을 얻을 수 없었다.

## 실시예 3

(노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 부가 호모중합체 제조 - 트리씨클로헥실포스핀과  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  를 촉매로 이용한 제조)

250 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 상기 제조에 2의 엔도리치 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 10.46 g(68.7 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 20 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5 mL에 녹인 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트(Palladium(II) acetylacetonate;  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ) 1.54 mg과 트리씨클로헥실포스핀 1.93 mg, 조촉매로  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  2 mL에 녹인 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 11.01 mg을 투입하고 18 시간 동안 90 °C 에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 호모중합체 3.33 g을 얻었다(수율: 투입된 단량체 총량기준 31.8 몰%). 이 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 27,500, 중량평균 분자량(Mw)은 78,300 이었다.

## 실시예 4

(노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 / 노보넨 부가 공중합체 제조 - 트리씨클로헥실포스핀과  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  를 촉매로 이용한 제조)

250 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 상기 제조에 1의 엑소리치 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 16.74 g(110.0 mmol)과 노보넨 4.44 g(47.13 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 37 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 톨루엔 5 mL에 녹인 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트(Palladium(II) acetylacetonate) 4.79 mg과 트리씨클로헥실포스핀(Tricyclohexyl phosphine) 4.41 mg, 조촉매로  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  2 mL에 녹인 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 25.2 mg을 투입하고 18 시간 동안 90 °C 에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간 동안 건조하여 노보넨과 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 공중합체 12.96 g을 얻었다(수율: 투입된 모노머 총량기준 61.2 몰%). 이 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 81,000, 중량평균 분자량(Mw)은 164,000 이었다.

## 실시예 5

(노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 / 부틸노보넨 부가 공중합체 제조 - 트리씨클로헥실포스핀과  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  를 촉매로 이용한 제조)

250 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 상기 제조에 1의 엑소리치 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 10.46 g(68.73 mmol)과 부틸노보넨 10.24 g(6.73 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 39 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 톨루엔 5 mL에 녹인 촉매로 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트(Palladium(II) acetylacetonate) 4.17 mg과 트리씨클로헥실포스핀(Tricyclohexyl phosphine) 3.86 mg, 조촉매로  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  2 mL에 녹인 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 22.1 mg을 투입하고 18 시간 동안 90 °C 에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간 동안 건조하여 부틸노보넨과 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 공중합체 15.15 g을 얻었다(수율: 투입된 모노머 총량기준 73.2 몰%). 이 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 62,000, 중량평균 분자량(Mw)은 140,000 이었다.

#### 실시예 6

(노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 / 헥실노보넨 부가 공중합체 제조 - 트리씨클로헥실포스핀과 Pd(acac)<sub>2</sub>를 촉매로 이용한 제조)

250 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 상기 제조에 1의 엑소리치 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 9.41 g(61.85 mmol)과 헥실노보넨 11.03 g(61.85 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 39 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 톨루엔 5 mL에 녹인 촉매로 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트(Palladium(II) acetylacetonate) 3.8 mg과 트리씨클로헥실포스핀(Tricyclohexyl phosphine) 3.5 mg, 조촉매로 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

2 mL에 녹인 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 20.8 mg을 투입하고 18 시간 동안 90 °C 에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간 동안 건조하여 헥실노보넨과 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 공중합체 16.02 g을 얻었다(수율: 투입된 모노머 총량기준 78.4 몰%). 이 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 50,000, 중량평균 분자량(Mw)은 136,000 이었다.

#### 실시예 7

(노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 부가 호모중합체 제조 - 트리씨클로헥실포스핀과 Pd(acac)<sub>2</sub>를 촉매로 이용한 제조)

250 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 상기 제조에 3의 엑소리치 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 40 g(205.9 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 70 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 톨루엔 10 mL에 녹인 Pd(acac)<sub>2</sub> 12.5 mg과 트리씨클로헥실포스핀 11.6 mg, 조촉매로 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5 mL에 녹인 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 66.0 mg, 90 시간 동안 80 °C 에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 90 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 호모중합체 29.9 g을 얻었다(수율: 투입된 단량체 총량기준 74.8 중량%). 이 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 47,000, 중량평균 분자량(Mw)은 92,000 이었다.

#### 실시예 8

(노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 부가 호모중합체 제조 - 트리씨클로헥실포스핀과 Pd(acac)<sub>2</sub>를 촉매로 이용한 제조)

500 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 상기 제조에 3의 엑소리치 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 100 g(514.7 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 180 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 톨루엔 20 mL에 녹인 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트(Palladium(II) acetylacetonate) 32.36 mg과 트리씨클로헥실포스핀(Tricyclohexyl phosphine) 28.86 mg, 조촉매로 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 10 mL에 녹인 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 164.9 mg을 투입하고 90 시간 동안 80 °C 에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 90 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 호모중합체 73.7 g을 얻었다(수율: 투입된 단량체 총량기준 73.7 중량%). 이 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 47,200, 중량평균 분자량(Mw)은 91,800 이었다.

#### 실시예 9

(노보넨 / 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 부가 공중합체 제조 - 트리씨클로헥실포스핀과 Pd(acac)<sub>2</sub>를 촉매로 이용한 제조)

250 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 상기 제조에 3의 엑소리치 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 10 g(51.47 mmol)과 노보넨 4.85 g(51.47 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 25 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 톨루엔 5 mL에 녹인 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트(Palladium(II) acetylacetonate) 6.27 mg과 트리씨클로헥실포스핀(Tricyclohexyl phosphine) 5.77 mg, 조촉매로 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2 mL에 녹인 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 33.0 mg을 투입하고 17 시간 동안 80 °C 에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 17 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간 동안 건조하여 노보넨과 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 중합체 10.14 g을 얻었다(수율: 투입된 단량체 총량기준 68.3 중량%). 이 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 126,000, 중량평균 분자량(Mw)은 266,000이다.

#### 실시예 10

(노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 / 부틸노보넨 부가 공중합체 제조 - 트리씨클로헥실포스핀과 Pd(acac)<sub>2</sub>를 이용한 제조)

250 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 상기 제조에 3의 엑소리치 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 15.55 g(80.0 mmol)과 부틸노보넨 11.93 g(80.0 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 55 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 톨루엔 5 mL에 녹인 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트(Palladium(II) acetylacetonate) 4.9 mg과 트리씨클로헥실포스핀(Tricyclohexyl phosphine) 4.5 mg, 조촉매로 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2 mL에 녹인 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 25.6 mg을 투입하고 18 시간 동안 90 °C 에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 ℃로 24 시간 동안 건조하여 부틸노보넨과 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 공중합체 18.1 g을 얻었다(수율: 투입된 모노머 총량기준 65.9 몰%). 이 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 56,000, 중량평균 분자량(Mw)은 132,000 이었다.

#### 실시에 11

(노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 부가 호모중합체 제조 - 엔도 이성질체만 사용 - 트리씨클로헥실포스핀과 Pd(acac)<sub>2</sub>를 촉매로 이용한 제조)

250 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 엔도 이성질체 5.0 g(25.73 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 9 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 톨루엔 1 mL에 녹인 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트(Palladium(II) acetylacetonate) 7.84 mg과 트리씨클로헥실포스핀(Tricyclohexyl phosphine) 7.22 mg, 조촉매로 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1 mL에 녹인 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 41.2 mg을 투입하고 90 시간 동안 80 ℃에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 90 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 ℃로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 호모중합체 2.57 g을 얻었다(수율: 투입된 단량체 총량기준 51.4 중량%). 이 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 31,000, 중량평균 분자량(Mw)은 81,000이다.

#### 실시에 12

(노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 호모중합체 제조 - 엑소 이성질체만 사용 - 트리씨클로헥실포스핀과 Pd(acac)<sub>2</sub>를 촉매로 이용한 제조)

250 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 엑소 이성질체 2.7 g(13.90 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 4.6 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 톨루엔 1 mL에 녹인 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트(Palladium(II) acetylacetonate) 8.47 mg과 트리씨클로헥실포스핀(Tricyclohexyl phosphine) 7.8 mg, 조촉매로 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1 mL에 녹인 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 44.5 mg을 투입하고 2 시간 동안 80 ℃에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 2 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 ℃로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 호모중합체 1.53 g을 얻었다(수율: 투입된 단량체 총량기준 56.7 중량%). 이 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 52,000, 중량평균 분자량(Mw)은 97,000이다.

#### 실시에 13

(노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 / 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 공중합체 제조 - 트리씨클로헥실포스핀과 Pd(acac)<sub>2</sub>를 촉매로 이용한 제조)

500 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 상기 제조에 3의 엑소리치 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 63.8 g(328.5 mmol)과 상기 제조에 1의 엑소리치 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 50.0 g(328.5 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 210 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 톨루엔 20 mL에 녹인 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트(Palladium(II) acetylacetonate) 40.0 mg과 트리씨클로헥실포스핀(Tricyclohexyl phosphine) 36.9 mg, 조촉매로 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 10 mL에 녹인 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 210.6 mg을 투입하고 90 시간 동안 80 ℃에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 90 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 ℃로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르와 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 공중합체 89.94 g을 얻었다(수율: 투입된 단량체 총량기준 79.0 중량%). 이 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 50,000, 중량평균 분자량(Mw)은 97,000 이었다.

#### 실시에 14

(5-노보넨-2-일 아세테이트 부가 호모중합체 제조 - 트리씨클로헥실포스핀과 Pd(acac)<sub>2</sub>를 촉매로 이용한 제조)

250 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 엑소리치 5-노보넨-2-일 아세테이트(5-norbornene-2-yl acetate)(엑소 88 몰% 함유) 5 g(32.85 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 9 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 톨루엔 1 mL에 녹인 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트(Palladium(II) acetylacetonate) 20.6 mg과 트리씨클로헥실포스핀(Tricyclohexyl phosphine) 18.93 mg, 조촉매로 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2 mL에 녹인 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 18.93 mg을 투입하고 17 시간 동안 80 ℃에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 17 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 ℃로 24 시간 동안 건조하여 5-노보넨-2-일 아세테이트 호모중합체 4.69 g을 얻었다(수율: 투입된 단량체 총량기준 93.8 중량%). 이 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 36,000, 중량평균 분자량(Mw)은 88,000이다.

#### 실시에 15

(알릴 아세테이트 노보넨 부가 호모중합체 제조 - 트리씨클로헥실포스핀과 Pd(acac)<sub>2</sub>를 촉매로 이용한 제조)

250 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 상기 제조에 4의 엔도리치 알릴아세테이트 노보넨(Allyl Acetate Norbornene) 5 g(30.1 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 10 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3 mL에 녹인 촉매로 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트(Palladium(II) acetylacetonate) 1.83 mg과 트리씨클로헥실포스핀(Tricyclohexyl phosphine) 1.69 mg과 조촉매로 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 9.64 mg을 투입하고 18 시간 동안 90 ℃에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 ℃로 24 시간 동안 건조하여 알릴 아세테이트 노보넨 호모중합체 4.79 g을 얻었다(수율: 투입된 단량체 총량기준 95.8 몰%). 이 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 78,000, 중량평균 분자량(Mw)은 203,000 이었다.

## 실시예 16

(알릴 아세테이트 노보넨 부가 호모중합체 제조 - 트리씨클로헥실포스핀과 Pd(acetate)<sub>2</sub>를 촉매로 이용한 제조)

250 mL 슈렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 상기 제조에 4의 엔도리치 알릴 아세테이트 노보넨(Allyl Acetate Norbornene) 10.0 g(60.2 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 20 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3 mL에 녹인 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) 1.35 mg과 트리씨클로헥실포스핀(Tricyclohexyl phosphine) 1.69 mg과 조촉매로 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 12.03 mg을 투입하고 18 시간 동안 90 °C 에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간 동안 건조하여 알릴 아세테이트 노보넨 호모중합체 4.72 g을 얻었다(수율: 투입된 단량체 총량기준 47.2 몰%). 이 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 70,000, 중량평균 분자량(Mw)은 140,000 이었다.

## 실시예 17

(노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 / 노보넨 알릴 아세테이트 부가 공중합체 제조 - 트리씨클로헥실포스핀과 Pd(acetate)<sub>2</sub>를 촉매로 이용한 제조)

250 mL 슈렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 상기 제조에 1의 엑소리치 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르(norbornene methyl ester) 9.16 g(60.2 mmol)과 상기 제조에 4의 엔도리치 노보넨 알릴 아세테이트(norbornene allyl acetate) 10.0 g(60.2 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 38 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5 mL에 녹인 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) 2.7 mg과 트리씨클로헥실포스핀(Tricyclohexyl phosphine) 3.37 mg과 조촉매로 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 19.2 mg을 투입하고 18 시간 동안 90 °C 에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르와 노보넨 알릴 아세테이트의 공중합체 5.56 g을 얻었다(수율: 투입된 단량체 총량기준 29.0 몰%). 이 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 53,000, 중량평균 분자량(Mw)은 122,000 이었다.

## 실시예 18

(노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 / 노보넨 알릴 아세테이트 부가 공중합체 제조 - 트리씨클로헥실포스핀과 Pd(acetate)<sub>2</sub>를 촉매로 이용한 제조)

250 mL 슈렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 상기 제조에 1의 엑소리치 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르(norbornene methyl ester) 14.96 g(98.3 mmol)과 상기 제조에 4의 엔도리치 노보넨 알릴 아세테이트(norbornene allyl acetate) 7.0 g(42.1 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 43 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5 mL에 녹인 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) 3.15 mg과 트리씨클로헥실포스핀(Tricyclohexyl phosphine) 3.94 mg과 조촉매로 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 22.49 mg을 투입하고 18 시간 동안 90 °C 에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르와 노보넨 알릴 아세테이트의 공중합체 8.81 g을 얻었다(수율: 투입된 단량체 총량기준 40.1 몰%). 이 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 41,000, 중량평균 분자량(Mw)은 100,000 이었다.

## 실시예 19

(노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 / 노보넨 알릴 아세테이트 부가 공중합체 제조 - 트리씨클로헥실포스핀과 Pd(acetate)<sub>2</sub>를 촉매로 이용한 제조)

250 mL 슈렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 상기 제조에 1의 엑소리치 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르(norbornene methyl ester) 5.89 g(38.7 mmol)과 상기 제조에 4의 엔도리치 노보넨 알릴 아세테이트(norbornene allyl acetate) 15.0 g(90.2 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 41 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5 mL에 녹인 촉매로 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) 2.89 mg과 트리씨클로헥실포스핀(Tricyclohexyl phosphine) 3.62 mg과 조촉매로 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 20.66 mg을 투입하고 18 시간 동안 90 °C 에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르와 노보넨 알릴 아세테이트의 공중합체 10.48 g을 얻었다(수율: 투입된 단량체 총량기준 50.2 몰%). 이 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 59,000, 중량평균 분자량(Mw)은 144,000 이었다.

## 실시예 20

(노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 / 노보넨 알릴 아세테이트 부가 공중합체 제조 - 트리씨클로헥실포스핀과 Pd(acetate)<sub>2</sub>를 촉매로 이용한 제조)

250 mL 슈렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 상기 제조에 3의 엑소리치 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르(norbornene methyl ester) 9.35 g(48.1 mmol)과 상기 제조에 4의 엔도리치 노보넨 알릴 아세테이트(norbornene allyl acetate) 8.0 g(48.1 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 35.24 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5 mL에 녹인 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) 2.16 mg과 트리씨클로헥실포스핀(Tricyclohexyl phosphine) 2.70 mg과 조촉매로 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 15.42 mg을 투입하고 18 시간 동안 90 °C 에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 ℃로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르와 노보넨 알릴 아세테이트의 공중합체 2.89 g을 얻었다(수율: 투입된 단량체 총량기준 16.4 몰%). 이 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 52,000, 중량평균 분자량(Mw)은 97,000 이었다.

#### 실시에 21

(노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 / 노보넨 알릴 아세테이트 부가 공중합체 제조 - 트리씨클로헥실포스핀과 Pd(acetate)<sub>2</sub>를 촉매로 이용한 제조)

250 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 상기 제조에 3의 엑소리치 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르(norbornene methyl ester) 15.0 g(77.2 mmol)과 상기 제조에 4의 엔도리치 노보넨 알릴 아세테이트(norbornene allyl acetate) 5.5 g(33.1 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 41.9 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5 mL에 녹인 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) 2.48 mg과 트리씨클로헥실포스핀(Tricyclohexyl phosphine) 3.09 mg과 조촉매로 디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 17.67 mg을 투입하고 18 시간 동안 90 ℃ 에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 ℃로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르와 노보넨 알릴 아세테이트의 공중합체 4.63 g을 얻었다(수율: 투입된 단량체 총량기준 22.6 몰%). 이 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 48,000, 중량평균 분자량(Mw)은 91,000 이었다.

#### 실시에 22

(노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 / 노보넨 알릴 아세테이트 부가 공중합체 제조 - 트리씨클로헥실포스핀과 Pd(acetate)<sub>2</sub>를 촉매로 이용한 제조)

250 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 상기 제조에 3의 엑소리치 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르(norbornene methyl ester) 6.51 g(33.5 mmol)과 상기 제조에 4의 엔도리치 노보넨 알릴 아세테이트(norbornene allyl acetate) 13.0 g(78.2 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 39.4 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5 mL에 녹인 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) 2.51 mg과 트리씨클로헥실포스핀(Tricyclohexyl phosphine) 3.13 mg과 조촉매로 디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 17.90 mg을 투입하고 18 시간 동안 90 ℃ 에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 ℃로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르와 노보넨 알릴 아세테이트 공중합 6.65 g을 얻었다(수율: 투입된 단량체 총량기준 34.1 몰%). 이 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 56,000, 중량평균 분자량(Mw)은 113,000 이었다.

#### 실시에 23

(부틸 노보넨과 5-노보넨-2-일 아세테이트 공중합 - 트리씨클로헥실포스핀과 Pd(acac)<sub>2</sub>를 촉매로 이용한 제조)

250 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 엑소리치 5-노보넨-2-일 아세테이트(5-norbornene-2-yl acetate) (엑소 88 몰% 함유) 9.40 g(61.37 mmol)과 부틸노보넨 9.20 g(61.37 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 35 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 톨루엔 5 mL에 녹인 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트(Palladium (II) acetylacetonate) 3.76 mg과 트리씨클로헥실포스핀(Tricyclohexyl phosphine) 3.46 mg, 조촉매로 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2 mL에 녹인 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 19.8 mg을 투입하고 18 시간 동안 90 ℃ 에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 ℃로 24 시간 동안 건조하여 5-노보넨-2-일 아세테이트와 부틸 노보넨 공중합체 12.18 g을 얻었다(수율: 투입된 단량체 총량기준 65.5 몰%). 이 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 93,000, 중량평균 분자량(Mw)은 207,000이다.

#### 실시에 24

(헥실 노보넨과 5-노보넨-2-일 아세테이트 공중합 - 트리씨클로헥실포스핀과 Pd(acac)<sub>2</sub>를 촉매로 이용한 제조)

250 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 엑소리치 5-노보넨-2-일 아세테이트(5-norbornene-2-yl acetate) (엑소 88 몰% 함유) 9.40 g(61.73 mmol)과 헥실노보넨 11.01 g(61.73 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 39 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 톨루엔 5 mL에 녹인 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트(Palladium (II) acetylacetonate) 3.76 mg과 트리씨클로헥실포스핀(Tricyclohexyl phosphine) 3.46 mg, 조촉매로 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2 mL에 녹인 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 19.8 mg을 투입하고 18 시간 동안 90 ℃ 에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 ℃로 24 시간 동안 건조하여 5-노보넨-2-일 아세테이트와 헥실노보넨 공중합체 14.31 g을 얻었다(수율: 투입된 단량체 총량기준 70.1 몰%). 이 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 104,000, 중량평균 분자량(Mw)은 243,000이다.

#### 실시에 25

(페닐 노보넨과 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 공중합 - 트리씨클로헥실포스핀과 Pd(acetate)<sub>2</sub>를 촉매로 이용한 제조)

250 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 페닐 노보넨(phenyl norbornene) 7.0 g(41.1 mmol)과 상기 제조에 3의 엑소리치 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르(norbornene butyl ester) 6.13 g(41.1 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 28 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3 mL에 녹인 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) 1.85 mg과 트리씨클로헥실포스핀(Tricyclohexyl phosphine) 2.31 mg과 조촉매로 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 13.18 mg을 투입하고 18 시간 동안 90 ℃ 에서 교반하면서 반응시켰다.



반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 ℃로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 공중합체 9.5 g을 얻었다(수율: 투입된 단량체 총량기준 72.4 몰%). 이 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 109,000, 중량평균 분자량(Mw)은 265,000이다.

#### 실시예 26

(노보넨 카복실릭산 메틸에스테르와 노보넨 알릴 아세테이트 공중합 - 트리세클로헥실포스핀과 Pd(acetate)<sub>2</sub>를 촉매로 이용한 제조)

250 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 상기 제조에 1의 엑소리치 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르(norbornene methyl ester) 9.16 g(60.2 mmol)과 상기 제조에 4의 엔도리치 노보넨 알릴 아세테이트(norbornene allyl acetate) 10.0 g(60.2 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 38 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5 mL에 녹인 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) 2.7 mg과 트리세클로헥실포스핀(Tricyclohexyl phosphine) 3.37 mg과 조촉매로 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) 19.2 mg을 투입하고 18 시간 동안 90 ℃에서 교반하면서 반응을시켰다.

반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 ℃로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르와 노보넨 알릴 아세테이트 공중합체 5.56 g을 얻었다(수율: 투입된 단량체 총량기준 29.0 몰%). 이 중합체의 수평균 분자량(Mn)은 53,000, 중량평균 분자량(Mw)은 122,000이다.

#### 실시예 27

(부틸에스테르 노보넨 호모중합체의 표면장력 측정)

상기 실시예 2에서 제조된 부틸에스테르 노보넨 호모중합체의 표면장력을 측정하기 위해 톨루엔 용매에 20 중량%로 녹인 후, 유리판 위에 캐스팅(casting)하여 상온에서 3 시간 방치한 후, 120 ℃에서 6 시간 동안 건조시켜 120 μm 두께의 필름을 얻었다. 얻어진 필름은 표면장력이 알려진 H<sub>2</sub>O와 CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>를 사용하여 접촉각을 측정하여 하기 수학적 식 1의 식과 같이 표면 장력을 구하였다(Wu, S. J. Polym. Sci. C Vol 34, p19, 1971).

(수학적 식 1)

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_{lv} - 4 \left( \frac{\gamma_{lv}^d \gamma_s^d}{\gamma_{lv}^d + \gamma_s^d} + \frac{\gamma_{lv}^p \gamma_s^p}{\gamma_{lv}^p + \gamma_s^p} \right)$$

상기 수학적 식 1의 식에서,

$\gamma_s$ 는 필름의 표면장력,  $\gamma_{lv}$ 는 액체의 표면 장력,  $\gamma_{sl}$ 은 필름과 액체의 계면 장력,  $\theta$ 는 접촉각, 그리고  $\gamma^d$ 는 표면장력의 분포(dispersion)

항이고,  $\gamma^p$ 는 표면장력의 극성(polar) 항이다.

물( $\gamma^d=44.1$ ,  $\gamma^p=6.7$  mN/m)을 사용했을 경우 접촉각은 74.3°이었고, 다이오드 메탄(di-iodo methane:  $\gamma^d=22.1$ ,  $\gamma^p=50.7$  mN/m)을 사용했을 경우 접촉각은 33.5°이었으며, 이 값으로부터 산출된 표면 장력은 49.5 mN/m 이었다.

#### 실시예 28

(부틸에스테르 노보넨 호모중합체의 금속 부착성 실험)

상기 실시예 2에서 합성된 부틸에스테르 노보넨 호모중합체의 금속 부착성을 시험하기 위해 상기 중합체를 톨루엔 10 중량 %로 녹인 후, 크롬, 알루미늄 및 텅스텐의 패턴이 입혀진 유리판에 각각 ~2 μm의 두께로 코팅하였다. 이 박막을 가로 세로 각 5 mm 씩의 정방형 격자모양으로 분리한 후 180 °테이프 시험을 실시하였다. 이 시험 결과 3 개의 시험 중 한 개의 격자도 패턴이 입혀진 유리판으로부터 테이프에 의해 유리되지 않았다.

#### 실시예 29

(부틸에스테르 노보넨 호모중합체 필름과 PVA 편광 필름과의 접착성 실험)

PVA 편광 필름과의 접착력을 증가시키기 위해 상기 실시예 27에서 캐스팅(casting)하여 얻은 부틸에스테르 노보넨 호모중합체 필름으로 처리하였다. 80 mA의 전류로 6 m/min의 라인 스피드(line speed)로 3 회 코로나(corona) 처리 후 접촉각을 측정하였다. 물을 사용했을 경우 접촉각은 20.7°이었고, 다이오드 메탄(diode-methane)을 사용했을 경우 접촉각은 22°이었으며, 산출된 표면 장력은 76.9 mN/m이었다.

코로나(Corona) 처리 후 30 분 이내에 충분히 건조된 PVA 편광필름(iodine type으로 투과도가 44 %)을 10 중량% PVA 수용액으로 롤(roll) 함지한 후, 80 ℃에서 10 분간 건조하였다. 건조 후 부틸에스테르 노보넨 호모중합체 필름이 합지된 PVA 편광판은 접착성이 아주 우수하였다.

발명의 효과

본 발명의 제조방법은 엔도 이성질체의 에스테르기나 아세틸기에 의한 촉매 활성 저하를 피할 수 있는 촉매 시스템을 이용하는 고리형 올레핀 부가중합체의 제조방법으로, 극히 적은 양의 촉매를 사용하면서 우수한 중합결과를 얻을 수 있다. 또한 본 발명의 제조방법으로 제조되는 에스테르기 또는 아세틸기를 포함하는 노보넨계 화합물의 부가중합체는 투명하며 금속이나 다른 극성기를 가진 폴리머에 대한 부착성이 우수하고, 특히 금속에 부착될 때 부산물이 발생되지 않으며, 절연성 전자재료 등으로 사용될 수 있는 유전상수가 낮고, 열안정성 및 강도가 우수한 고리형 올레핀 부가중합체이다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

에스테르기 또는 아세틸기의 극성 기능기를 포함하는 노보넨계 부가중합체 제조용 촉매 시스템에 있어서,

a) 10 족의 전이금속 화합물;

b) 큰 각도가 적어도 160 °인 중성의 15족 전자주게 리간드를 함유하는 화합물; 및

c) 상기 a)의 전이금속에 약하게 배위될 수 있는 음이온을 제공할 수 있는 염

을 포함하는 촉매시스템.

##### 청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 촉매 성분들의 조성인

a) 10 족의 전이금속 화합물 1 몰;

b) 큰 각도가 적어도 160 °인 중성의 15족 전자주게 리간드를 함유하는 화합물 1 내지 3 몰; 및

c) 상기 i)의 전이금속에 약하게 배위될 수 있는 음이온을 제공할 수 있는 염 1 내지 2 몰

을 포함하는 촉매시스템.

##### 청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 a)의 10 족의 전이금속 화합물이 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 촉매시스템:

(화학식 1)

$M(R)_2$

상기 화학식 1의 식에서,

M은 10족 금속이고,

R은  $(R')_2N$ ,  $(R')_2P$ , 또는 하이드로카빌, 아세틸아세토네이트(acetylacetonate,  $R''C(O)CHC(O)R''$ ) 또는 아세테이트(acetate)기와 같이  $\sigma$  결합과  $\pi$  결합을 제공하는 음이온성 리간드이며,

여기에서, 상기 R' 및 R''은 각각 수소, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아르알킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이다.

##### 청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 b)의 큰 각도가 적어도 160 °인 중성의 15족 전자주게 리간드를 함유하는 화합물이 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물인 촉매시스템:

(화학식 2)

$P(R^5)_{3-c} [X(R^5)_d]_c$

상기 화학식 2의 식에서,

X는 산소, 황, 실리콘, 또는 질소이고;

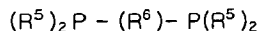
c는 0 내지 3의 정수이며; X가 산소나 황이면 d는 1이고, X가 실리콘이면 d는 3이고, 또는 X가 질소이면 d는 2이며;

c가 3이고, X가 산소이면 두 개 또는 세 개의  $R^5$ 는 산소와 서로 연결되어 시클릭 그룹을 형성할 수 있고; c가 0이면 두 개의  $R^5$ 는 서로 연결되어 포스파사이클(phosphacycle)을 형성할 수 있고;

$R^5$

는 각각 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아르알킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알킬)실릴, 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알콕시)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴콕시)실릴; 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알킬)실록시; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬)실록시; 또는 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴)실록시이고; 이때 각각의 치환기는 선형 또는 가지 달린 할로알킬, 또는 할로겐으로 치환될 수 있으며;

(화학식 3)



상기 화학식 3의 식에서,

$R^5$ 는 화학식 2의 식의 정의와 동일하며;

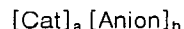
$R^6$ 은 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 20의 아릴; 또는 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아르알킬(aralkyl)이다.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 c)의 전이금속에 약하게 배워될 수 있는 음이온을 제공할 수 있는 염이 하기 화학식 4로 표시되는 염인 촉매시스템;

(화학식 4)



상기 화학식 4의 식에서,

Cat는 수소; 1족 금속, 2족 금속, 또는 전이금속의 양이온; 및 이들 양이온을 함유하는 유기단으로 이루어진 군으로부터 선택되는 양이온이며, 이 양이온에는 상기 ii)의 약하게 결합하는 중성의 15족 전자주개 화합물이 결합될 수 있으며;

Anion은 상기 a)의 전이금속에 약하게 배워될 수 있는 음이온으로, 보레이트, 알루미늄에이트,  $SbF_6$ ,  $PF_6$ ,  $AlF_3 O_3 SCF_3$ ,  $SbF$

$_5 SO_3 F$ ,  $AsF_6$ , 퍼플루오로아세테이트(perfluoroacetate:  $CF_3 CO_2$ ), 퍼플루오로프로피오네이트(perfluoropropionate:  $C_2 F_5 CO_2$ ), 퍼플루오로부틸레이트(perfluorobutyrate:  $CF_3 CF_2 CF_2 CO_2$ ), 퍼클로레이트(perchlorate:  $ClO_4$ ), 파라-톨루엔설포네이트(p-toluenesulfonate: p- $CH_3 C_6 H_4 SO_3$ ), 보라타벤젠, 및 할로겐으로 치환되거나 치환되지 않은 카보레인으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

a와 b는 각각 양이온과 음이온의 개수를 나타내며, 이들은 cat와 anion이 전기적으로 중성이 되도록 전하를 맞추도록 정하여진다.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

상기 촉매시스템은 각 촉매성분의 투입량이 모노머 몰 대비 1/2500 내지 1/100000인 촉매시스템.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

상기 촉매 시스템은 a) 10 족의 전이금속 화합물; b) 큰 각도가 적어도 160°인 중성의 15족 전자주개 리간드를 함유하는 화합물; 및 c) 상기 a)의 전이금속에 약하게 배워될 수 있는 음이온을 제공할 수 있는 염의 혼합물 또는 이들의 착염을 포함하는 촉매시스템.

청구항 8.

에스테르기 또는 아세틸기의 극성 기능기를 포함하는 노보넨계 부가중합체 제조용 촉매의 제조방법에 있어서,

i) 10 족의 전이금속 화합물;

ii) 큰 각도가 적어도 160°인 중성의 15족 전자주개 리간드를 함유하는 화합물; 및

iii) 상기 a)의 전이금속에 약하게 배워될 수 있는 음이온을 제공할 수 있는 염

을 용매상에 혼합하는 단계를 포함하는 촉매의 제조방법.

청구항 9.

에스테르기 또는 아세틸기의 극성 기능기를 포함하는 노보넨계 부가중합체의 제조방법에 있어서,

용매 상에서 에스테르기 또는 아세틸기를 함유하는 노보넨계 모노머를

i) 10 족의 전이금속 화합물;

ii) 큰 각도가 적어도 160 °인 중성의 15족 전자주게 리간드를 함유하는 화합물; 및

iii) 상기 i)의 전이금속에 약하게 배위될 수 있는 음이온을 제공할 수 있는 염

을 포함하는 촉매시스템의 촉매성분과 접촉시켜 부가 중합하는 단계

를 포함하는 노보넨계 부가중합체의 제조방법.

청구항 10.

제 9 항에 있어서,

상기 촉매시스템의 촉매투입량이 모노머 올 대비 1/2500 내지 1/100000인 노보넨계 부가중합체의 제조방법.

청구항 11.

제 9 항에 있어서,

상기 촉매성분의 조성이

i) 10 족의 전이금속 화합물 1 몰;

ii) 큰 각도가 적어도 160 °인 중성의 15족 전자주게 리간드를 함유하는 화합물 1 내지 3 몰; 및

iii) 상기 i)의 전이금속에 약하게 배위될 수 있는 음이온을 제공할 수 있는 염 1 내지 2 몰

을 포함하는 노보넨계 부가중합체의 제조방법.

청구항 12.

제 9 항에 있어서,

상기 노보넨계 부가중합체가

에스테르기 또는 아세틸기의 극성 기능기를 포함하는 노보넨계 호모중합체;

서로 다른 에스테르기 또는 아세틸기의 극성 기능기를 포함하는 노보넨계 모노머들의 공중합체; 또는

에스테르기 또는 아세틸기의 극성 기능기를 포함하는 노보넨계 모노머와 에스테르기 또는 아세틸기의 극성 기능기를 포함하지 않는 노보넨계 모노머의 공중합체인 노보넨계 부가중합체의 제조방법.

청구항 13.

제 9 항에 있어서,

상기 i)의 10 족의 전이금속 화합물이 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 노보넨계 부가중합체의 제조방법:

(화학식 1)



상기 화학식 1의 식에서,

M은 10족 금속이고,

R은  $(R')_2N$ ,  $(R')_2P$ , 또는 하이드로카빌, 아세틸아세토네이트(acetylacetonate,  $R''C(O)CHC(O)R''$ ) 또는 아세테이트(acetate)기와 같이  $\sigma$  결합과  $\pi$  결합을 제공하는 음이온성 리간드이며,

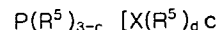
여기에서, 상기 R' 및 R''은 각각 수소, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아르알킬(arylalkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이다.

청구항 14.

제 9 항에 있어서,

상기 ii)의 큰 각도가 적어도 160 °인 중성의 15족 전자주게 리간드를 함유하는 화합물이 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물인 노보넨계 부가중합체의 제조방법:

(화학식 2)



상기 화학식 2의 식에서,

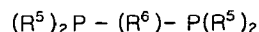
X는 산소, 황, 실리콘, 또는 질소이고;

c는 0 내지 3의 정수이며; X가 산소나 황이면 d는 1이고, X가 실리콘이면 d는 3이고, 또는 X가 질소이면 d는 2이며;

c가 3이고, X가 산소이면 두 개 또는 세 개의  $R^5$ 는 산소와 서로 연결되어 시클릭 그룹을 형성할 수 있고; c가 0이면 두 개의  $R^5$ 는 서로 연결되어 포스파사이클(phosphacycle)을 형성할 수 있고;

$R^5$ 는 각각 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아르알킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알카닐(alkynyl); 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알킬)실릴, 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알콕시)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴록시)실릴; 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알킬)실록시; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬)실록시; 또는 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴)실록시이고; 이때 각각의 치환기는 선형 또는 가지 달린 할로알킬, 또는 할로겐으로 치환될 수 있으며;

(화학식 3)



상기 화학식 3의 식에서,

$R^5$ 는 화학식 2의 식의 정의와 동일하며;

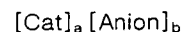
$R^6$ 은 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 20의 아릴; 또는 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아르알킬(aralkyl)이다.

청구항 15.

제 9 항에 있어서,

상기 iii)의 전이금속에 약하게 배위될 수 있는 음이온을 제공할 수 있는 염이 하기 화학식 4로 표시되는 염인 노보넨계 부가중합체의 제조방법:

(화학식 4)



상기 화학식 4의 식에서,

Cat는 수소; 1족 금속, 2족 금속, 또는 전이금속의 양이온; 및 이들 양이온을 함유하는 유기단으로 이루어진 군으로부터 선택되는 양이온이며, 이 양이온에는 상기 ii)의 약하게 결합하는 중성의 15족 전자주개 화합물이 결합될 수 있으며;

Anion은 상기 i)의 전이금속에 약하게 배위될 수 있는 음이온으로, 보레이트, 알루미늄네이트,  $SbF_6$ ,  $PF_6$ ,  $AlF_3O_3SCF_3$ ,  $SbF$

$_5SO_3F$ ,  $AsF_6$ , 퍼플루오로아세테이트(perfluoroacetate;  $CF_3CO_2$ ), 퍼플루오로프로피오네이트(perfluoropropionate;  $C_2F_5CO_2$ ), 퍼플루오로부틸레이트(perfluorobutyrate;  $CF_3CF_2CF_2CO_2$ ), 퍼클로레이트(perchlorate;  $ClO_4$ ), 파라-톨루엔설포네이트(p-toluenesulfonate;  $p-CH_3C_6H_4SO_3$ ), 보라타벤젠, 및 할로겐으로 치환되거나 치환되지 않은 카보레인으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

a.와 b는 각각 양이온과 음이온의 개수를 나타내며, 이들은 cat와 anion이 전기적으로 중성이 되도록 전하를 맞추도록 정하여진다.

청구항 16.

제 15 항에 있어서,

상기 양이온을 포함하는 유기단이  $[NH(R^7)_3]^+$ , 또는  $[N(R^7)$

$]_4^+$ 인 암모늄;  $[PH(R^7)_3]^+$ , 또는  $[P(R^7)_4]^+$ 인 포스포늄;  $[C(R^7)_3]^+$ 인 카보늄; 또는  $[Si(R^7)_3]^+$

인 실리륨으로 이루어진 군으로부터 선택되며,

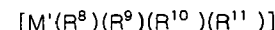
여기에서, 상기 각각의  $R^7$ 은 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 할로겐으로 치환된 알킬 또는 실릴 알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬; 할로겐으로 치환된 싸클로알킬 또는 실릴 싸클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 할로겐으로 치환된 아릴 또는 실릴 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아르알킬(aralkyl); 또는 할로겐으로 치환된 아르알킬 또는 실릴 아르알킬이다.

청구항 17.

제 15 항에 있어서,

상기 보레이트 또는 알루미늄네이트는 하기 화학식 5 또는 화학식 6으로 표시되는 음이온인 노보넨계 부가중합체의 제조방법:

(화학식 5)



(화학식 6)

$[M'(OR^{12})(OR^{13})(OR^{14})(OR^{15})]$

상기 화학식 5, 및 화학식 6의 식에서,

각각의  $M'$ 는 보르이나 알루미늄이고;

각각의  $R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}$

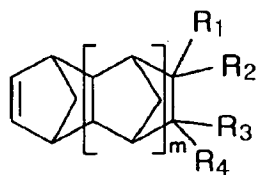
,  $R^{14}$ , 및  $R^{15}$ 는 할로겐으로 치환되었거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 또는 알케닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아르알킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 트리알킬실록시; 또는 탄소수 18 내지 48의 선형 또는 가지 달린 트리아릴실록시이다.

청구항 18.

제 9 항에 있어서,

상기 에스테르기 또는 아세틸기를 함유하는 노보넨계 모노머가 하기 화학식 7로 표시되는 화합물인 노보넨계 부가중합체의 제조방법:

[화학식 7]



상기 화학식 7의 식에서,

$m$ 은 0 내지 4의 정수이고,

$R_1, R_2, R_3$ , 및  $R_4$  중 적어도 하나는 에스테르기 또는 아세틸기를 포함하는 라디칼이고;

나머지는 각각 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬; 탄화수소로 치환되었거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아르알킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 또는 할로겐이고,

상기  $R_1, R_2, R_3$ , 및  $R_4$ 는 에스테르기 또는 아세틸기를 포함하는 라디칼, 수소, 또는 할로겐이 아니면  $R_1$ 과  $R_2$ , 또는  $R_3$ 와  $R_4$ 가 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리덴 그룹을 형성할 수 있고, 또는  $R_1$ , 또는  $R_2$ 가  $R_3$ , 및  $R$

4 중의 어느 하나와 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 시클릭 그룹, 또는 탄소수 6 내지 17의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있다.

청구항 19.

제 9 항 기재의 제조방법으로 제조되는 에스테르기 또는 아세틸기를 함유하는 노보넨계 부가중합체.

청구항 20.

제 19 항에 있어서,

상기 노보넨계 부가중합체가

에스테르기 또는 아세틸기의 극성 기능기를 포함하는 노보넨계 호모중합체;

서로 다른 에스테르기 또는 아세틸기의 극성 기능기를 포함하는 노보넨계 모노머들의 공중합체; 또는

에스테르기 또는 아세틸기의 극성 기능기를 포함하는 노보넨계 모노머와 에스테르기 또는 아세틸기의 극성 기능기를 포함하지 않는 노보넨계 모노머의 공중합체인 노보넨계 부가중합체.

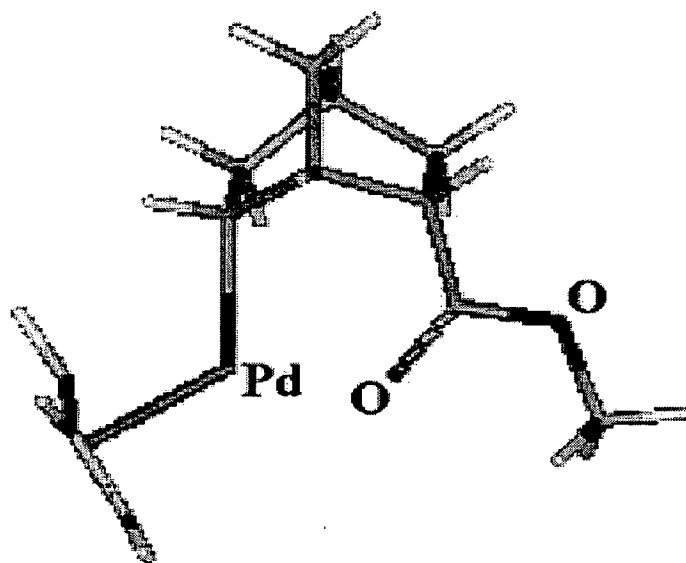
청구항 21.

제 19 항에 있어서,

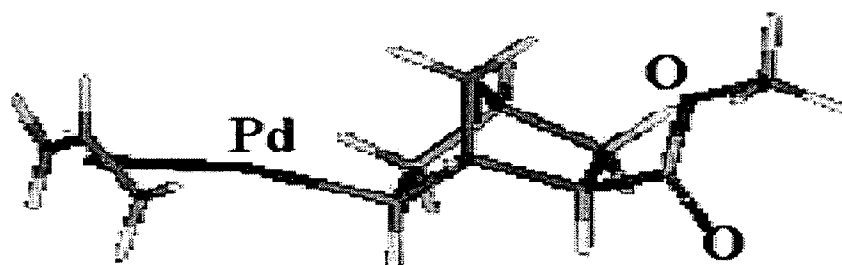
상기 중합체의 분자량( $M_n$ )이 10,000 내지 1,000,000인 노보넨계 부가중합체.

도면

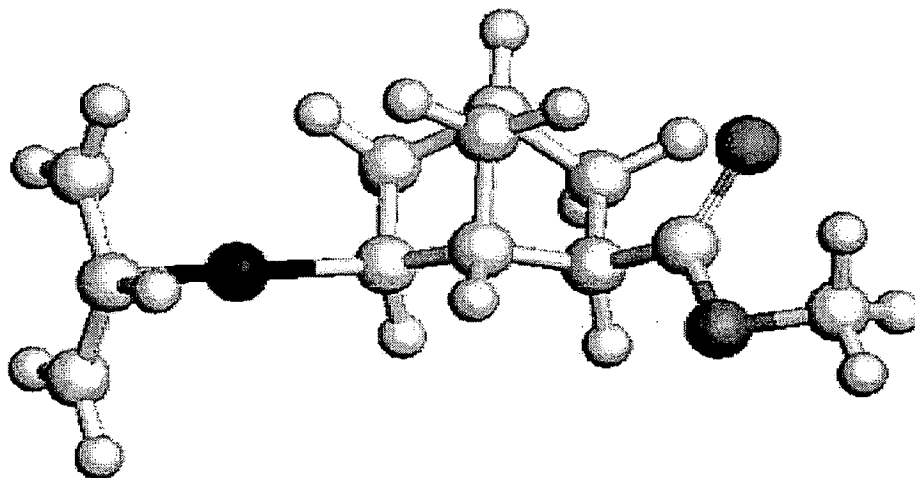
도면 1



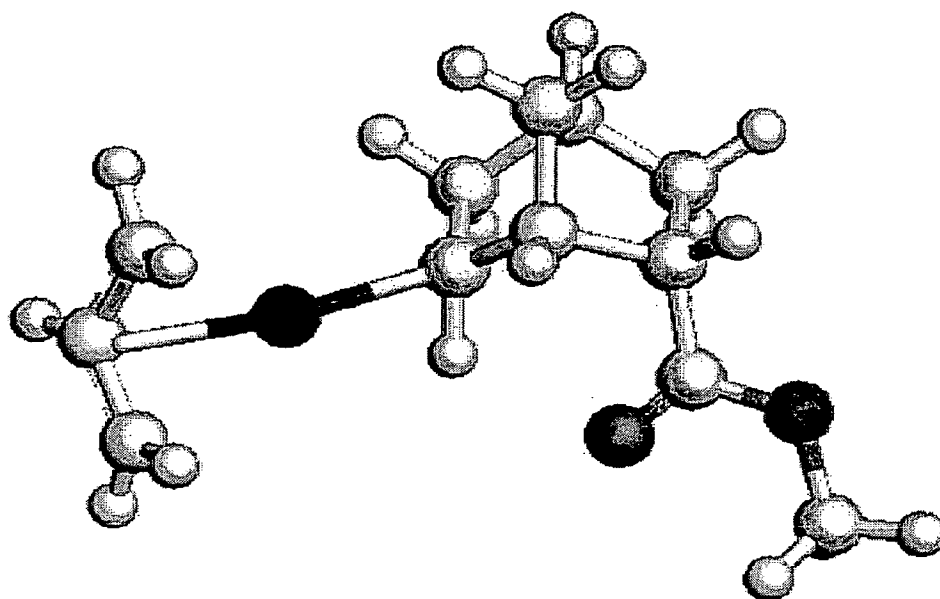
도면 2



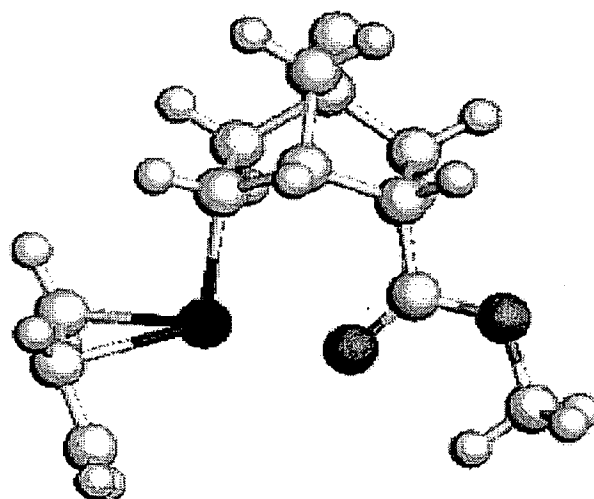
도면 3a



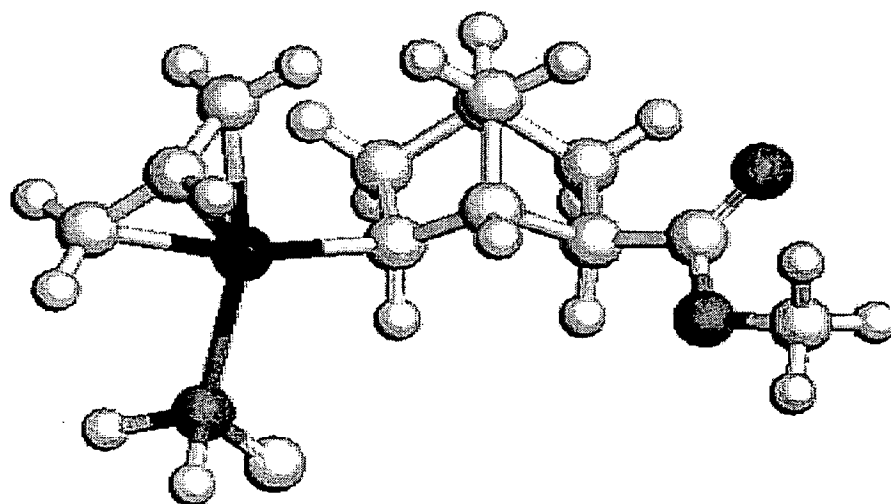
도면 3b



도면 3c

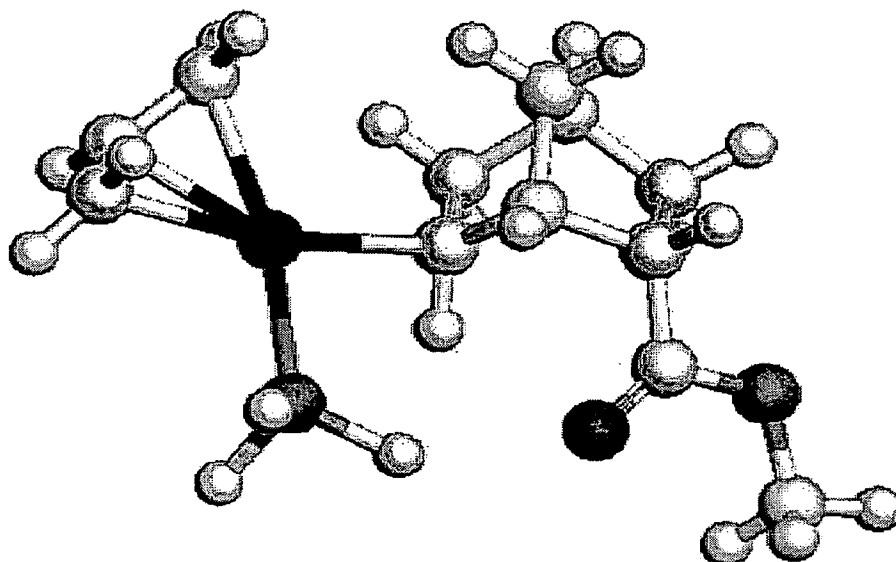


도면 4a

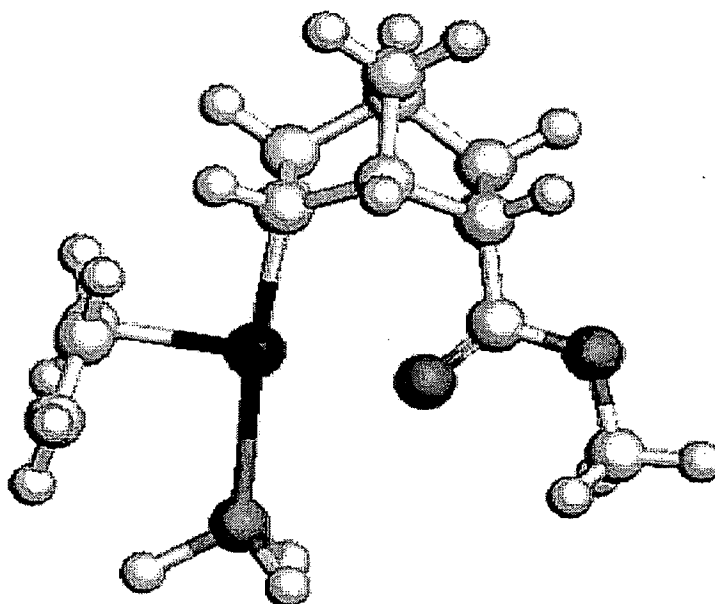




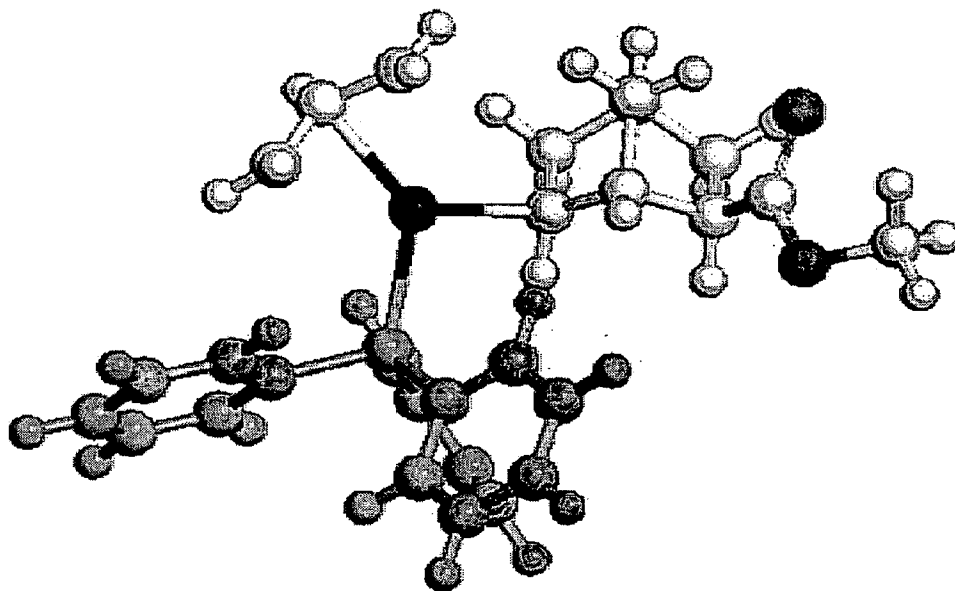
도면 4b



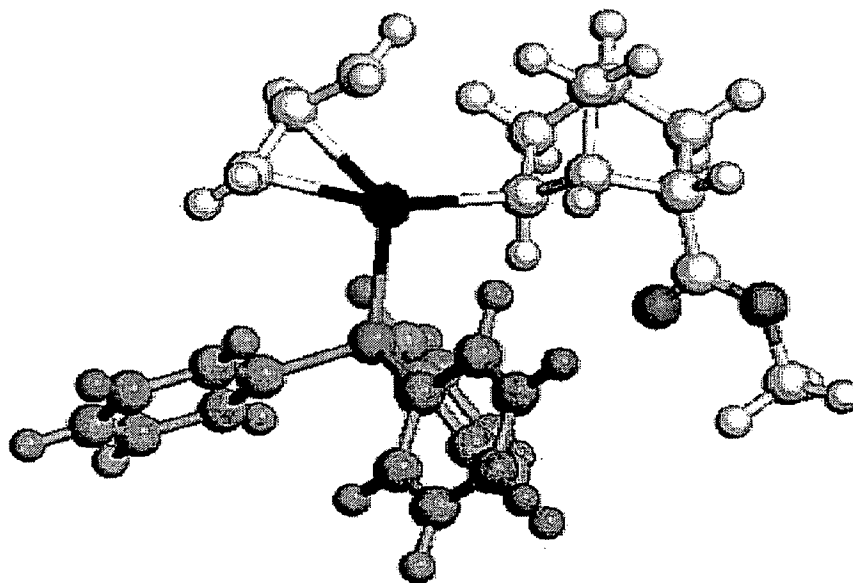
도면 4c



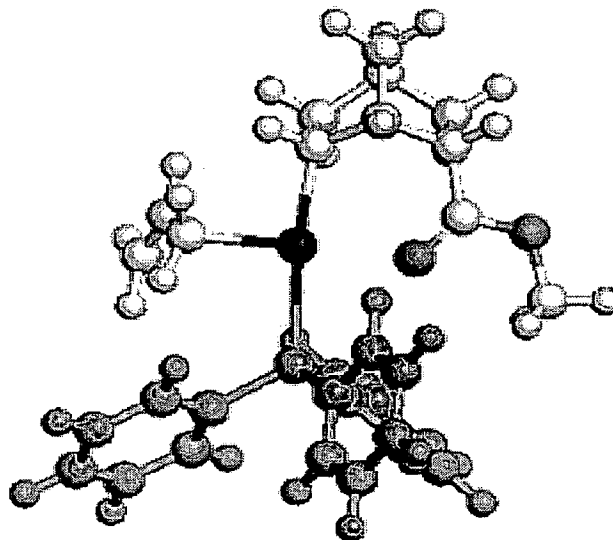
도면 5a



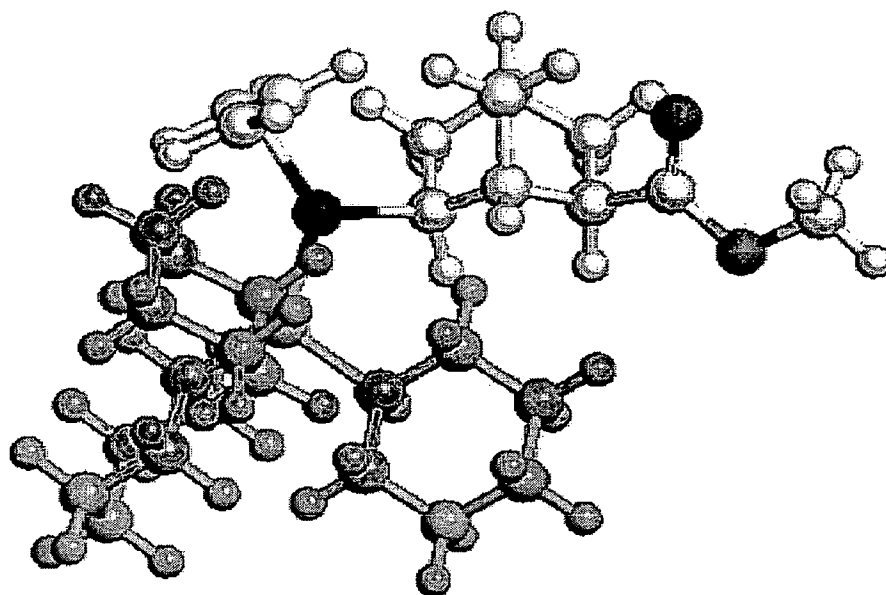
도면 5b



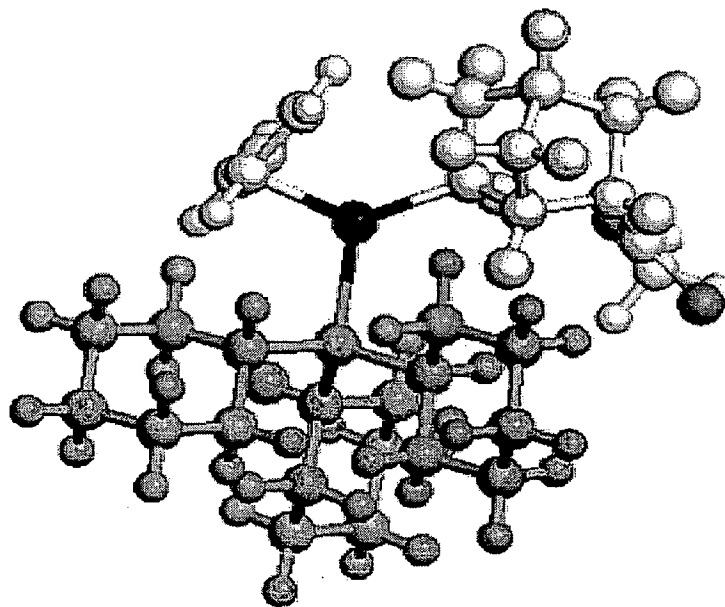
도면 5c



도면 6a



도면 6b



도면 6c

